



Reconstruction climatique des derniers 200 ka à partir de l'étude isotopique et géochimique des spéléothèmes du sud de la France

Karine Wainer

► To cite this version:

Karine Wainer. Reconstruction climatique des derniers 200 ka à partir de l'étude isotopique et géochimique des spéléothèmes du sud de la France. Climatologie. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00547900

HAL Id: tel-00547900

<https://theses.hal.science/tel-00547900>

Submitted on 17 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'Université Paris XI

École Doctorale 143

Dynamique et physico-chimie de la Terre et des planètes

Spécialité Sciences de la Terre - Géochimie - Paléoclimatologie

présentée par

Karine Wainer

en vue de l'obtention du grade de Docteur ès Science de l'Université Paris XI Orsay

Reconstruction climatique des derniers 200 ka à partir de l'étude isotopique et géochimique des spéléothèmes du sud de la France

Réalisée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

Thèse soutenue le 16 Janvier 2009, devant le jury composé de

M. Yves Quinif, rapporteur

Mme Maria Fernanda Sánchez Goñi, rapporteur

Mme Sophie Verheyden, examinatrice

Mme Christelle Marlin, examinatrice

M. Hubert Vonhof, examinateur

M. Dominique Blamart, co-directeur de thèse

M. Dominique Genty, directeur de thèse



Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé directement ou indirectement à sa réalisation.

Je remercie R. Vautard pour m'avoir accueillie au LSCE et V. Masson-Delmotte pour m'avoir accueillie dans l'équipe GLACCIOs.

Je tiens en premier lieu à remercier D. Genty et D. Blamart pour leur encadrement, la confiance qu'ils m'ont accordée et pour m'avoir communiqué leur enthousiasme pour ces archives pas comme les autres. Je vous remercie pour les relectures, les corrections, les avis et expertises, les idées parfois fusantes! J'en aurai appris des choses à votre contact et je pense que je garderai longtemps en mémoire les rires et les situations insolites qui ont ponctué ces quatre dernières années. Merci Chef !

J'exprime ici toute ma gratitude à Norbert Frank (ils sont tout mignons tes résultats), Bassam Ghaleb (merci infiniment pour tout ce que tu m'as appris Bass), Edwige Pons-Branchu, Dirk Hoffmann, Mira Bar-Matthews, Gilad, F. Chabaux et B. Kiefel, L. Thomas, Alkis, J.L. Reyss, V. Plagnes, G. Milesi, F. Sondag, J. Riottes et P. Van Calsteren pour les mesures U-Th, leur aide à leur réalisation et/ou les discussions qui en ont découlées.

Je remercie également Hubert Vonhof pour les analyses de la composition isotopique des inclusions fluides, ainsi que pour toutes les discussions mails qui ont suivi.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Mathieu Daëron, Hagit Affek, Weifu Guo pour les mesures de Δ_{47} et le travail sur l'équilibre isotopique ; j'ai énormément apprécié d'obtenir une réponse rapide à toutes mes questions toutes catégories, merci Mathieu !

Andy Baker et I. Fairchild pour m'avoir accueillie à Birmingham pour les mesures de fluorescence et pour les discussions sur les traces.

Je tiens également à remercier Richard Maire, Benjamin Lans, Bernard Peyrot, Beate Oberger, Karin Holmgren pour leur aide dans notre tentative de sauvetage du sujet initial.

Je remercie par ailleurs Eric et Yohann Robin pour les analyses MEB et l'échantillonnage basse résolution de Chau-pl3, respectivement, ainsi que Sébastien Nomade et Valérie Godard pour leur aide dans la réalisation des lames minces, le sciage et le polissage des concrétions.

Un grand merci également à Eloi Mosquet et Pascale Braconnot pour les sorties du modèle de l'IPSL, et toute l'équipe de l'ANR PICC grâce à laquelle, j'ai beaucoup appris sur le Dernier Interglaciaire. Un grand merci en particuliers à Maria, pour la quantité importante de données marines que je t'ai demandées et que tu m'as transmises ainsi que pour toutes les discussions que nous avons eues. Je remercie Françoise et Amaëlle pour les discussions constructives que nous avons pu avoir.

Je suis également très reconnaissante envers Gérard Delorme, Fatima Mansouri, Nicolas Caillon, Eline Sallé, Hélène Rebaubier, Sonia Falourd, Fabien Dewilde, Monique Pierre,

Marie-Thérèse Guillermin, O. Catani, C. Noury, B. Minster pour les mesures et aides qu'ils m'ont apportées au laboratoire et sur le terrain.

Un grand merci à M et Mme Versaveaux ainsi qu'à la famille Caballero, propriétaires des grottes de Villars et Maxange pour les échantillonnages et accès aux grottes, ainsi que pour toutes les questions auxquelles ils ont répondues. Merci également à J.M. Geneste, responsable du projet Chauvet. Merci à B. Gely, M. Stievenard et T. Baritaud pour leur aide à l'extraction des échantillons et à « Anne », la guide de Villars.

Je remercie aussi O. Mestre et F. Bourges pour les données météorologiques et les prélèvements des eaux météoriques à Orgnac.

Merci également à ceux qui ont partagé ma vie d'enseignante à l'UVSQ : M. Roy-Barman, A. Furet, P. Bousquet, L. Rousseau, Marie et Khalid et...mes étudiants : ils m'ont tellement appris du point de vue humain, j'espère leur avoir appris autant en science.

Je remercie sincèrement les membres du jury d'avoir accepté leurs tâches respectives, de s'être déplacé pour ma soutenance et ainsi que pour leurs questions, critiques et remarques constructives qui ont contribué à améliorer mon manuscrit.

Un grand merci également à mes compagnons de galère ainsi que des promos du dessus et du dessous pour leurs précieux conseils et coups de mains: Isabelle Couchoud, Caroline Cléroux, G. Phillipon, Errel, Maxwell Kelley, Anita, Céline Déandris, Anne, Aline, Marie Morineaux, Gabrielle Dreyfus, Hanna Sundquist, Stefano, Charline Guérin, Aline, et une dédicace toute particulière aux thésards de GLACCIO : Soumaya, Nathalie, Amandine, Emilie (Merci pour tout !), Katy, Clément, Corentin ...Bon courage à ceux qui n'ont pas encore soutenu!

Un énorme Gros Merci à tous ceux qui m'ont supportée dans tous les sens du terme pendant ces dernières années : Ma famille (les pauvres !), Elsa Cortijo (ma boussole), Julien B., Dorothée L., Odile, Magali Barré, Sandrine Quéré, Soazig, Nono, Mélie, Soizic, Elise, Vivi, Agnès, Camille, Pauline, Ambre Tréhin, Cédric, Aurélie (Fonce !), Oliv', Julius, André, Laurette, Maryse, Hélène Mignot, Ilda, Carole, Habiba, Isa, Hakim Alj, Lorenza, Daniele Pinti, Gwen-la-niolue, TiNath, Math, Bastien, Jérôme, Greg et Elo, Marion, Kristell, TiJen, Manue et JF Hirtz, Christophe, L. Labeyrie, L. Mercury, Valérie Daux, Guiseppe Siani, Aurélie Germa, Xavier Quideleur, H. Zeyen, Flo Aptel, Kim Ho, Pascalou, Offaïna, Nico R et mes compagnons de bassin de l'anlc78, Akli...et un énorme gros gros gros merci « jusqu'à la lune et retour », à toi qui dans les hauts et les bas était avec moi...d'après (Peyronnet et al., 2009 :0)).

| | |
|---------------------|----------|
| INTRODUCTION | 5 |
|---------------------|----------|

| | |
|-------------------|----------|
| CHAPITRE I | 7 |
|-------------------|----------|

| | |
|-------------------------------|----------|
| ETAT DES CONNAISSANCES | 7 |
|-------------------------------|----------|

| | |
|---|----------|
| I-1 Les variations climatiques des derniers 200 ka | 8 |
|---|----------|

| | |
|---|----|
| I-1-1 Le MIS 3 et les événements millénaires | 8 |
| I-1-1-1 Découverte, définitions et mécanismes des événements millénaires du MIS 3 | 8 |
| I-1-1-2 Quelques enregistrements notables du MIS 3 | 10 |
| I-1-2 Le Dernier Interglaciaire | 12 |
| I-1-2-1 Définition du Dernier Interglaciaire | 12 |
| I-1-2-2 Conditions climatiques en Europe de l'ouest à l'optimum du Dernier Interglaciaire | 13 |
| I-1-2-3 Terminaison II : dynamique de déroulement et caractéristiques d'une déglaciation en deux étapes | 14 |
| I-1-3 La fin du MIS 5 et l'entrée en glaciation | 15 |
| I-1-4 Le pénultime glaciaire, le MIS 6 | 19 |

| | |
|---|-----------|
| I-2 Les spéléothèmes en tant qu'archive climatique | 20 |
|---|-----------|

| | |
|---|----|
| I-2-1 Définitions et généralités | 20 |
| I-2-2 Intérêt de leur étude | 21 |
| I-2-3 Rappels sur la formation des spéléothèmes | 22 |
| I-2-4 Pétrographie des spéléothèmes | 23 |
| I-2-4-1 Structure | 23 |
| I-2-4-2 Minéralogie | 23 |
| I-2-4-3 Couleur | 24 |
| I-2-4-4 Fabrique cristalline et faciès | 24 |
| I-2-4-5 Discontinuités | 24 |
| I-2-4-6 Laminations | 25 |
| I-2-5 Composition isotopique des spéléothèmes | 25 |
| I-2-5-1 Fractionnement isotopique | 26 |
| I-2-5-2 Le carbone et ses isotopes dans les spéléothèmes | 27 |
| I-2-5-3 Interprétation du signal isotopique du carbone | 28 |
| I-2-5-4 L'oxygène et ses isotopes dans spéléothèmes | 29 |
| I-2-5-5 Interprétation du signal isotopique de l'oxygène | 30 |
| I-2-6 Une chronologie absolue | 31 |
| I-2-6-1 Principe de la méthode de datation ^{234}U - ^{230}Th | 33 |
| I-2-6-2 Conditions de validité | 34 |
| I-2-7 Les autres proxys | 35 |
| I-2-7-1 La composition chimique de la calcite | 35 |
| I-2-7-2 La luminescence organique de la calcite | 37 |
| I-2-7-3 La composition isotopique des inclusions fluides | 38 |
| I-2-7-4 Le Δ_{47} de la calcite | 39 |

| | |
|--------------------|-----------|
| CHAPITRE II | 43 |
|--------------------|-----------|

| | |
|--|-----------|
| DESCRIPTION DES SITES D'ECHANTILLONNAGE | 43 |
|--|-----------|

| | |
|--|-----------|
| II-1 Site et échantillons de la grotte de Villars | 46 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| II-1-1 Présentation du site de la grotte de Villars | 46 |
| II-1-1-1 Contexte géologique | 47 |
| II-1-1-2 Contextes climatique, météorologique et environnemental | 48 |
| II-1-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite | 50 |
| II-1-2 Echantillons de la grotte de Villars (Dordogne) | 51 |
| II-1-2-1 Le carottage de plancher stalagmitique : Vil-car-1 | 51 |

| | |
|---|-----------|
| II-1-2-2 Une stalagmite des galeries inférieures : Vil14 | 52 |
| II-2 Site et échantillon de la grotte de Maxange | 52 |
| II-2-1 Présentation du site de la grotte de Maxange | 52 |
| II-2-1-1 Contexte géologique | 52 |
| II-2-1-2 Contextes climatique, météorologique et environnemental | 54 |
| II-2-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite | 55 |
| II-2-2 La stalagmite Max2 de la grotte de Maxange (Dordogne) | 56 |
| II-3 Site et échantillon de la grotte Chauvet | 56 |
| II-3-1 Présentation du site de la grotte Chauvet | 56 |
| II-3-1-1 Contexte géologique | 56 |
| II-3-1-2 Contextes climatique, météorologique, environnemental | 57 |
| II-3-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite | 58 |
| II-3-2 Le plancher stalagmitique Chau-pl3 | 60 |
| Conclusion-Synthèse | 60 |
| CHAPITRE III | 63 |
| METHODES | 63 |
| III-1 Préparation des échantillons | 64 |
| III-2 Observation pétrographique | 64 |
| III-3 Datations U-Th | 65 |
| III-3-1 Echantillonnage | 66 |
| III-3-2 Extraction et purification chimique de l'uranium et du thorium | 66 |
| III-3-3 Analyse au spectromètre de masse | 67 |
| III-3-4 Calcul d'âge U- ²³⁰ Th | 67 |
| III-3-5 Analyses du rapport d'activités (²³⁰ Th/ ²³² Th) de l'argile | 68 |
| III-4 Analyses des isotopes stables de la calcite ($\delta^{13}\text{C}_c$, $\delta^{18}\text{O}_c$) | 69 |
| III-4-1 Echantillonnage | 69 |
| III-4-2 Analyse au spectromètre de masse | 69 |
| III-5 Analyses des éléments traces | 70 |
| III-6 Analyses de la luminescence de l'échantillon | 71 |
| III-7 Analyses des inclusions fluides | 72 |
| III-8 Analyses du Δ_{47} de la calcite du spéléothème | 72 |
| CHAPITRE IV | 73 |
| RESULTATS ET INTERPRETATIONS | 73 |
| IV-1 Le carottage de plancher Vil-car-1 | 75 |
| IV-1-1 Description pétrographique de l'échantillon Vil-car-1 | 75 |
| IV-1-1-1 Observation macroscopique de Vil-car-1 | 75 |
| IV-1-1-2 Observation microscopique de Vil-car-1 | 75 |
| IV-1-1-3 Conclusion sur la pétrographie de Vil-car-1 | 80 |
| IV-1-2 Profil isotopique en oxygène et en carbone du plancher Vil-car-1 | 80 |
| IV-1-2-1 $\delta^{18}\text{O}_c$: un pic négatif spectaculaire | 81 |
| IV-1-2-2 $\delta^{13}\text{C}_c$: une variabilité de plus forte amplitude | 82 |

| | |
|--|------------|
| IV-1-2-3 Equilibre isotopique de Vil-car-1 selon les critères de Hendy | 83 |
| IV-1-3 Chronologie du plancher stalagmitique | 86 |
| IV-1-3-1 Les données U-Th brutes | 86 |
| IV-1-3-2 Rendre les données exploitables et comprendre les inversions | 87 |
| IV-1-3-3 Choix des points datés pour le modèle d'âge | 97 |
| IV-1-3-4 Le modèle d'âge de Vil-car-1 | 98 |
| IV-1-3-5 Reconnaissance des stades isotopiques | 100 |
| IV-1-4 Composition chimique en éléments traces du plancher Vil-car-1 | 103 |
| IV-1-4-1 Résultats des analyses des éléments traces | 103 |
| IV-1-4-2 Interprétations des résultats en éléments traces | 108 |
| IV-1-5 Profil en luminescence de l'échantillon Vil-car-1 | 109 |
| IV-1-5-1 Résultats des analyses de luminescence de Vil-car-1 | 109 |
| IV-1-5-2 Interprétation de la luminescence | 109 |
| IV-1-6 Apports des inclusions fluides pour les calculs de paléotempératures | 111 |
| IV-1-6-1 Résultats des analyses de la composition isotopiques des inclusions fluides | 111 |
| IV-1-6-2 Interprétations des données de IF en terme de paléotempératures | 113 |
| IV-1-7 Analyses du Δ_{47} de la calcite de la Terminaison II | 116 |
| IV-1-7-1 Résultats des analyses du Δ_{47} de la calcite | 116 |
| IV-1-7-2 Interprétations des données Δ_{47} | 117 |
| IV-1-8 Conclusion sur les tentatives de reconstructions de l'amplitude du réchauffement de la Terminaison II | 119 |
| IV-2 La stalagmite Vil14 | 120 |
| IV-2-1 Description pétrographique de l'échantillon de Vil14 | 120 |
| IV-2-1-1 Observation macroscopique de Vil14 | 120 |
| IV-2-1-2 Observation microscopique de Vil14 | 121 |
| IV-2-2 Cadre chronologique de Vil14 | 122 |
| IV-2-2-1 Résultats des analyses U-Th de la stalagmite Vil14 | 122 |
| IV-2-2-2 Choix des points pour le modèle d'âge | 123 |
| IV-2-2-3 Variations du taux de croissance | 124 |
| IV-2-3 Profils isotopiques en oxygène et en carbone de Vil14 | 124 |
| IV-2-3-1 Equilibre isotopique de la stalagmite Vil14 | 124 |
| IV-2-3-2 Description du profil isotopique | 126 |
| IV-2-4 Conclusion quant aux résultats de Vil14 | 129 |
| IV-3 La stalagmite Max2 | 130 |
| IV-3-1 Description pétrographique de l'échantillon Max2 | 130 |
| IV-3-1-1 Observation macroscopique de Max2 | 130 |
| IV-3-1-2 Observation microscopique de Max2 | 132 |
| IV-3-1-3 Observation microscopique de Max2 à la lumière bleue-violette | 132 |
| IV-3-2 Cadre chronologique de Max2 | 133 |
| IV-3-3 Profils isotopiques en oxygène et en carbone de Max2 | 138 |
| IV-3-2-1 Equilibre isotopique de la stalagmite Max2 | 138 |
| IV-3-2-2 Comparaison du profil de l'axe de croissance « principal » avec celui d'un axe secondaire | 140 |
| IV-3-2-3 Variations isotopiques du carbone de Max2 | 141 |
| IV-3-2-4 Variations isotopiques de l'oxygène de Max2 | 142 |
| IV-3-2-5 Conclusion sur les variations des isotopes stables de Max2 | 143 |
| IV-3-3 Profil en luminescence de Max2 | 143 |
| IV-3-4 Conclusion sur les résultats de Max2 | 144 |
| IV-4 Le plancher stalagmitique Chau-pl3 | 146 |
| IV-4-1 Description pétrographique de l'échantillon Chau-pl3 | 146 |
| IV-4-1-1 Observation macroscopique de Chau-pl3 | 146 |
| IV-4-1-2 Observation microscopique de Chau-pl3 | 148 |
| IV-4-2 Cadre chronologique de Chau-pl3 | 149 |
| IV-4-3 Profils isotopiques en oxygène et carbone de Chau-pl3 | 150 |
| IV-4-3-1 Equilibre isotopique de Chau-pl3 | 151 |
| IV-4-3-2 Variations isotopiques du carbone de Chau-pl3 | 152 |
| IV-4-3-3 Variations isotopiques de l'oxygène de Chau-pl3 | 152 |
| IV-4-4 Profil en luminescence de Chau-pl3 | 153 |

| | |
|--|------------|
| IV-4-5 Conclusions sur les résultats de Chau-pl3 | 154 |
| CHAPITRE V | 157 |
| DISCUSSION | 157 |
| V-1 Interprétation des signaux isotopiques | 158 |
| V-2 Etude comparative des quatre échantillons étudiés | 159 |
| V-2-1 Gamme de variabilité isotopique | 159 |
| V-2-2 Equilibre isotopique des échantillons | 164 |
| V-3 Le MIS 3 et la variabilité climatique rapide enregistrée à Villars | 166 |
| V-3-1 Un nouvel enregistrement haute résolution d'une partie du MIS 3 (52-28,9 ka) | 166 |
| V-3-2 Les interstades 14 à 11 de Vil14 | 167 |
| V-3-4 Les périodes froides de Vil14 | 171 |
| V-3-5 Conclusion sur le MIS 3 | 172 |
| V-4 Le dernier interglaciaire/ le stade 5 | 174 |
| V-4-1 Du pléniglaciaire du MIS 6 au dernier interglaciaire | 174 |
| V-4-1-1 Identification détaillée des événements climatiques de la fin du MIS 6 au MIS 5e dans les variations isotopiques de nos échantillons | 174 |
| V-4-1-2 La déglaciation enregistrée par Vil-car-1 | 176 |
| V-4-1-3 Comment expliquer une telle chute du $\delta^{18}\text{O}_c$ alors que le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ est resté constant ? | 177 |
| V-4-1-4 Conclusion sur la TII et la modélisation | 186 |
| V-4-2 Le MIS 5e : caractéristiques et variabilité | 187 |
| V-4-2-1 Vil-car-1: l'optimum vers la fin du Dernier Interglaciaire | 187 |
| V-4-2-2 Le refroidissement Mid-Eémien et la fin de l'interglaciaire | 188 |
| V-4-3 Les variations climatiques du MIS 5d au MIS 5a | 192 |
| V-4-3-1 Les épisodes froids des MIS 5d et MIS 5c | 192 |
| V-4-3-2 Les périodes d'améliorations climatiques des MIS 5d et MIS 5c | 193 |
| V-4-3-3 Le MIS 5a à Villars | 194 |
| V-4-3-4 Conclusions sur le MIS 5 de l'optimum à l'entrée en glaciation | 195 |
| V-5 Le début du pénultime glaciaire | 197 |
| V-5-1 La variation climatique millénaire à Villars pendant le début de MIS 6 | 197 |
| V-5-2 Conclusion sur la variabilité climatique millénaire au début du MIS 6 | 200 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 201 |
| BIBLIOGRAPHIE | 207 |
| ANNEXES | 225 |

Introduction

Le changement climatique est aujourd'hui un thème d'actualité majeur à la fois dans les débats scientifiques mais aussi politiques et économiques. Le réchauffement global soulève des questions quant à la dynamique des variations climatiques et aux impacts qu'elles pourraient avoir sur notre monde. Une meilleure compréhension des variations climatiques rapides dans le passé est donc nécessaire. Par ailleurs, la durée des interglaciaires précédents est de l'ordre de 10 à 15 ka (à l'exception du MIS11). Depuis le début de l'Holocène, l'interglaciaire dans lequel nous vivons, plus d'une dizaine de millénaires se sont déjà écoulés : ceci génère un intérêt croissant des chercheurs pour mieux connaître les interglaciaires précédents. Il s'agit d'améliorer la connaissance de ces périodes particulières afin d'estimer les conditions climatiques des millénaires à venir.

Ainsi, il reste beaucoup à apprendre sur les variations climatiques: leur dynamique de déroulement et leurs impacts en domaine continental sont encore mal contraints. Ceci est principalement lié à la rareté des archives climatiques sur le continent qui de plus, sont souvent dotées de chronologies relativement peu précises et rarement absolues pour les périodes de temps reculées. Il est par conséquent peu évident d'identifier les mécanismes de refroidissement et de réchauffement, et les modalités de leur propagation sur les étendues émergées.

Une connaissance accrue des indicateurs ou proxies utilisés pour les reconstructions à la fois qualitatives et quantitatives du climat dans le passé, est primordiale, de sorte à pouvoir interpréter les signaux enregistrés de façon optimale, en terme de température, pluviométrie et variation de ces paramètres selon les saisons. Ceci passe d'une part par une bonne compréhension de la signification de leurs variations à l'actuel, et d'autre part par la modélisation de leur comportement dans le passé, basée sur des comparaisons entre les différentes archives de sites variés. Il s'agit également de garder à l'esprit le caractère qui peut être local ou régional des signaux obtenus. Ceci est d'autant plus important que le climat sur le continent est bien plus hétérogène que ce qui est observé dans l'océan.

Au cours des dernières années, l'étude des spéléothèmes a connu une importance grandissante dans la mesure où ces archives paléoclimatiques permettent d'obtenir un enregistrement daté de façon radiométrique absolue sur les périodes de temps considérées. De plus, ils apportent non seulement des indications sur la densité de végétation, la température ($\delta^{18}\text{O}_c$ et/ ou $\delta^{13}\text{C}_c$ selon les sites) et la pluviométrie (taux de croissance), mais également sur le fonctionnement des systèmes hydrologiques karstiques et la dynamique du sol. A la différence de la plupart des autres archives climatiques, dans le cadre des spéléothèmes, la question de la signification des proxies utilisés est toujours posée. Par conséquent, avant toute interprétation paléoclimatique, il est nécessaire de bien comprendre le sens de variation du signal étudié et sa sensibilité de réponse aux changements climatiques. Il résulte en effet des études préalables que l'interprétation du signal varie selon les sites et les périodes de temps considérés.

Nous nous sommes donc intéressés à travers l'étude de quatre spéléothèmes du sud et du sud-ouest de la France aux variations climatiques enregistrées au cours des derniers 200 ka, en nous focalisant sur trois périodes de temps distinctes :

- les événements climatiques millénaires du stade isotopique marin (MIS) 3 ;
- l'avant dernière déglaciation et le dernier interglaciaire au sens large;
- les événements climatiques rapides du MIS 6.

Ceci nous permet d'apporter des contraintes sur les événements climatiques considérés (en terme de chronologie, température, humidité, gel saisonnier et permafrost) mais également, en comparant des enregistrements issus de types de spéléothèmes distincts, de sites et périodes de temps différents, d'avoir une réflexion sur la signification des proxies utilisés.

Le premier chapitre de ce manuscrit établit un état des connaissances, climatiques d'une part et sur les spéléothèmes d'autre part. Ceci nous permettra de présenter les variations climatiques considérées, les mécanismes admis ainsi que les enregistrements « clé » ou localisés proches de notre zone géographique d'étude. Nous aborderons par ailleurs, les principales interprétations des enregistrements publiés obtenus à partir des méthodes d'analyse utilisées au cours de cette étude.

Nous décrirons dans un second chapitre les sites karstiques d'où ont été extraits les échantillons, en définissant les climats et les environnements modernes ainsi que les conditions de précipitation observées. Les caractéristiques (profondeur, température, ventilation,...) des localisations précises de prélèvement seront présentées ici.

Nous évoquerons dans un troisième chapitre, les méthodes utilisées pour étudier ces échantillons principalement sous l'angle technique et des difficultés pouvant être rencontrées.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation des résultats par échantillon. Une première interprétation permettra de construire le modèle d'âge et de déduire les principales caractéristiques pétrographiques, isotopiques, de luminescence ainsi que du taux de croissance tirées de ces résultats.

Les résultats des quatre échantillons seront discutés par comparaison entre eux, puis par période de temps dans un cinquième chapitre où ils seront comparés avec des enregistrements contemporains issus d'autres spéléothèmes et d'autres archives (carottes marines, lacustres, de glace).

Chapitre I

Etat des connaissances

Ce chapitre a pour but de donner l'état des connaissances climatiques des périodes traitées et des archives et proxies utilisés.

I-1 Les variations climatiques des derniers 200 ka

Nous nous focaliserons au cours de cette thèse sur trois périodes climatiques majeures :

- le stade isotopique marin (*Marine Isotopique Stage*, **MIS**) **3**, période relativement chaude de la dernière glaciation au cours de laquelle ont eu lieu des événements millénaires ;
- le **MIS 5** et en particulier le dernier interglaciaire et la dynamique des changements climatiques de ce stade.

En effet, les archives sur lesquelles nous avons travaillé apportent leur pierre à la compréhension de ces variations en apportant des informations sur les conditions climatiques d'une part et mais également et surtout par l'apport d'une chronologie absolue.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés au **MIS 6**, la glaciation précédente, sur laquelle peu d'archives paléoclimatiques continentales sont disponibles.

I-1-1 Le MIS 3 et les événements millénaires

I-1-1-1 Découverte, définitions et mécanismes des événements millénaires du MIS 3

Le MIS 3 est défini comme étant une période un peu plus chaude au cours de la dernière glaciation entre ~60 et ~25 ka. Il y a maintenant une quinzaine d'années, l'instabilité climatique de la dernière période glaciaire était mise en évidence via des périodes d'enrichissement (~ +5 ‰) courtes et abruptes (quelques milliers d'années) du $\delta^{18}\text{O}_g$ de la glace du Groenland. D'abord repérés dans le forage de GRIP (Dansgaard et al., 1982; 1993; Johnsen et al., 1992), puis confirmés dans celui de GISP2 (Grootes et al., 1993) entre 110 et 15 ka, ces 25 événements sont associés à des variations de la température de l'air. On appelle cycle de « **Dansgaard-Oeschger** » (**DO**), la **combinaison d'un épisode chaud (« interstade ou interstadial**, comme définit au Groenland : « **GI** » pour *Greenland interstadial* ») **et d'un épisode froid (« stades ou stadiaires** », pour *Greenland Stadial* « **GS** ») **pendant la dernière période glaciaire**. Leur structure est bien particulière : chaque cycle débute par une augmentation abrupte de température (de 9 à 15°C pour les DO17 à 9, à la vitesse de 1°C/10 ans (Huber et al., 2006)), suivi d'un refroidissement d'abord progressif puis abrupt à la fin, jusqu'à atteindre les valeurs caractéristiques d'un stadial. L'envergure de ces événements climatiques est rapidement reconnue comme n'étant pas uniquement locale, mais au moins hémisphérique, grâce à l'étude du méthane piégé dans la glace (Chappellaz et al., 1993).

La synchronisation entre les enregistrements de $\delta^{18}\text{O}_g$ de la glace du Groenland et la proportion de foraminifères planctoniques polaires (*Neogloboquadrina pachyderma* (s)) de

l'Atlantique Nord comme indicateur des températures de surface (*sea surface temperature*, SST) est mise en évidence en comparant les enregistrements datés par comptage de lamines jusqu'à 14,5 ka puis par modélisation du fluage de glace à GRIP et par ^{14}C jusqu'à 35,5 ka dans les enregistrements marins (Bond et al., 1993). Cette étude prouve que les proportions de foraminifères polaires montrent une structure en dents de scie, chacune formée par une succession d'interstades de plus en plus froids. Le paroxysme de chaque cycle coïncide avec une phase froide prolongée au cours de laquelle se produit une importante débâcle d'icebergs en provenance des calottes Laurentides et Fennoscandienne : un événement de Heinrich (H). Les **événements de Heinrich** (Heinrich, 1988) correspondent aux stadiers particulièrement froids, au cours desquels l'effondrement des calottes de l'Atlantique Nord a généré un important flux d'icebergs (donc d'eau douce entraînant une baisse de salinité par fonte). Une débâcle massive d'icebergs est détectée dans les enregistrements marins grâce aux sédiments silicatés grossiers que les icebergs relarguent lorsqu'ils fondent : les *ice rafted debris* (IRD). Les débâcles les plus importantes associées aux événements de Heinrich, sont au nombre de six : H1 entre ~18 -15 ka ^{14}C calendaire (calibrés) BP (15 et 13 ka BP ^{14}C), H2 entre ~26,8 et 23,7 ka ^{14}C calendaire BP (22 et 20 ka BP ^{14}C), H3 entre ~32,8-31,3 ka ^{14}C calendaire BP (28 et 26 ka BP ^{14}C ka), H4 entre ~32,8-31,3 ka ^{14}C calendaire (35-33,9 ka BP ^{14}C), H5 entre ~50-48 ka (Elliot et al., 1998; Hemming, 2004), H6 entre ~60 à 62 ka (Chapman and Shackleton, 1999). Ces événements de Heinrich sont caractérisés par le dépôt préférentiel de cette fraction grossière dans la bande latitudinale entre 40 et 55° N dans l'Atlantique Nord : la ceinture de Ruddiman (Ruddiman, 1977). Ces débâcles sont en général liées aux périodes de fortes extensions des calottes qui deviennent instables. Les icebergs sont originaires des calottes du nord du Québec et de l'ouest du Groenland à l'exception de celle associée à l'événement H3 qui a été moins drastique, dont on trouve principalement les dépôts dans l'Est et le centre de l'Atlantique, et dont les origines dominantes sont la Scandinavie et l'Islande (Grousset et al., 1993).

Les interstades les plus longs du Groenland ont des contreparties en Antarctique mais qui n'ont pas la même forme : leur réchauffement est plus graduel et leur refroidissement est plus régulier et plus rapide. La durée des GI (au Groenland) est corrélée avec l'amplitude du réchauffement en Antarctique (Barbante et al., 2006; Bender et al., 1994). La corrélation grâce au méthane entre GRIP et Vostok permet de mettre en évidence que les réchauffements au Groenland suivent leurs équivalents antarctiques de 1 à 2,5 ka (Blunier et al., 1998). D'une manière générale, pendant l'augmentation de température graduelle de l'Antarctique, les températures groenlandaises sont stables ou décroissantes. **Le réchauffement Antarctique semble s'interrompre au moment où débute l'augmentation brutale au Groenland** (Blunier and Brook, 2001) (Figure I. 1). L'hypothèse admise aujourd'hui pour expliquer **ce non synchronisme est celle d'un mécanisme climatique en balance de chaleur bipolaire (*Bioplar seesaw*)** (Broecker, 1998)). Ce mécanisme est basé sur les variations d'intensité de la circulation thermohaline (CTH) et d'un réservoir de chaleur: l'océan Austral. Il implique que lorsque la CTH a une activité intense par rapport à ce qu'elle devrait être au cours d'un stadaire, elle transporte de la chaleur de l'océan Austral (qui par conséquent se refroidit) vers les hautes latitudes Nord qui se réchauffent ; ceci jusqu'à un point où des débâcles d'icebergs se produisent, ralentissant la CTH et par conséquent entraînant une diminution de la température aux hautes latitude Nord. La chaleur reste au niveau l'océan Austral ce qui contribue à son réchauffement (Blunier and Brook, 2001; Broecker, 1998; Stocker and Johnsen, 2003).

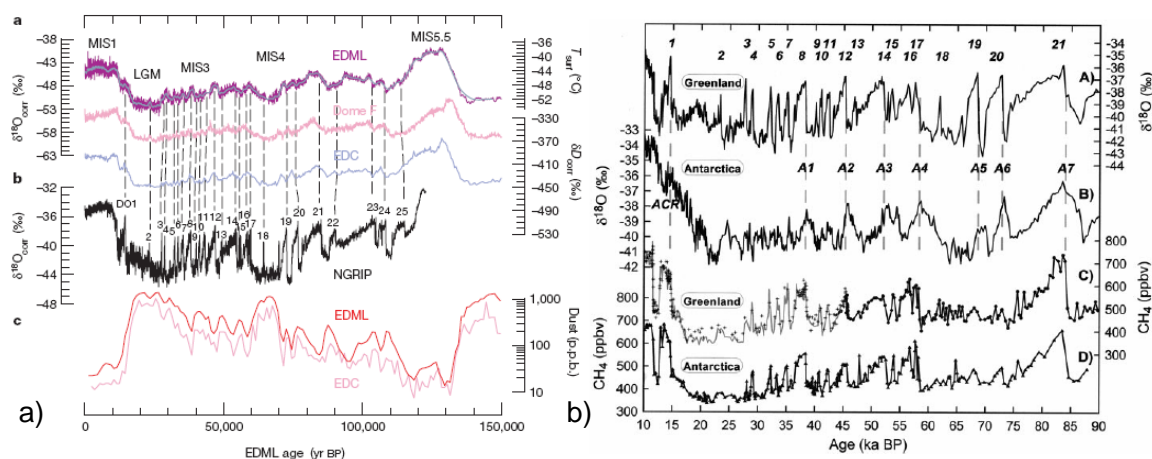


Figure I. 1 Décalage entre enregistrements polaires groenlandais et antarctiques.

a) NGRIP et EDC et EDML EPICA, extrait de (Barbante et al., 2006) ; b) GISP2 et Byrd, extrait de (Blunier et Brook, 2001)

Toutefois, et bien que ce mécanisme de la *bipolar see-saw* semble être cohérent avec les données, il reste encore des points à élucider : quel est le mécanisme qui permet une ré-intensification ou un redémarrage de la circulation océanique? Quel a été le rôle des basses latitudes? L'instabilité des calottes et le rôle de la végétation ont-ils joué un rôle important? De plus, on sait que ces épisodes de réchauffement ont eu des impacts sur le continent comme en témoignent les variations de teneur en méthane des glaces ; mais les études concernant les variations climatiques du continent restent très localisées. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les principaux enregistrements de la variabilité millénaire, en nous focalisant sur les enregistrements continentaux majeurs ou localisés à proximités de notre zone d'étude : l'Europe du sud-ouest.

I-1-1-2 Quelques enregistrements notables du MIS 3

Sur le continent, les enregistrements de ces événements rapides sont rares.

En Chine les grottes de Hulu/Sanbao (32,30°N, 119,10°E ; 100 m alt) et Dongge (25,17°N, 108,05°E ; 680 m alt) ont particulièrement bien enregistré ces événements sur l'intégralité du MIS 3. Cela est principalement lié à leur localisation en Chine tropicale fortement soumise à l'influence des moussons. Le déplacement des fronts climatiques (ici, l'ITCZ) causés par les oscillations de température perturbe ce phénomène en faisant varier la pluviométrie et sa saisonnalité, ainsi que la source d'évaporation dominante (Wang et al., 2001; Yuan et al., 2004). Ces paramètres influant sur la composition de l'oxygène de l'eau d'infiltration, les fluctuations associées sont enregistrées dans la composition isotopique des concrétions. La température est considérée comme constante. Par ailleurs, étant donné leur situation à basse latitude dans des zones humides, les enregistrements sont continus ($T > 0^{\circ}\text{C}$, eau liquide disponible).

Les carottes marines situées à proximité de l'embouchure des fleuves, peuvent fournir un lien idéal entre les enregistrements continentaux et marins. En effet, les variations des pourcentages de pollens des différents taxons contenus dans les sédiments permettent de déduire les conditions climatiques à terre et de les mettre en corrélations avec les événements

de Heinrich via les niveaux d'IRD et l'évolution des pourcentages de foraminifères polaires, et avec les cycles de DO via les compositions isotopiques des foraminifères planctoniques et les reconstructions de températures déduites, soit de l'indice U'_{37} alcénones, soit des assemblages de foraminifères (technique de l'analogie moderne), soit des rapports Mg/Ca dans les tests. Les périodes interstadias correspondent à une expansion de la forêt tandis que les stadias correspondent à l'expansion de la végétation semi-désertique, semi steppique dans le sud-ouest de l'Europe. Ces expansions sont variables selon les lieux (latitudes, longitudes ...) et les cycles de DO considérés.

Nous attacherons particulièrement d'importance aux carottes proches de notre zone d'étude :

- en Méditerranée, plus précisément en mer d'Alboran : MD95-2043 (36,08°N, 2,37°W)(Sánchez Goñi et al., 2002), ODP 976 (36,12°N, 4,18°W)(Combourieu-Nebout et al., 2002) et l'ODP 977 (Martrat et al., 2004) ;
- en Atlantique, le long de la marge ibérique : MD95-2042 (37°30'N, 10°10'W) (Sánchez Goñi et al., 2002) et MD99-2331(42°30'N, 9°10'W) ; la MD04-2845 (45°21'N, 5°13'W) dans le Golfe de Gascogne au large de Bordeaux (Sánchez Goñi et al., 2008) ; la carotte M23414 localisée à l'ouest de l'Irlande (53°54'N, 20°28'W) fournit également des reconstructions de température récentes sur les derniers 190 ka, en se basant sur les assemblages de foraminifères (Kandiano et al., 2004). Les variations de températures associées aux cycles de DO les mieux marqués sont de l'ordre de 5 à 6°C.

Sur le continent, en Europe de l'ouest, l'enregistrement le plus long et dont la chronologie est l'une des mieux contraintes est celui du maar du Lago Grande di Monticchio dans le sud de l'Italie (40°56'N, 15°35'E, 656 masl) (Allen et al., 1999; Brauer et al., 2000; Zolitschka and Negendank, 1996). La chronologie de cet enregistrement est basée sur un comptage de varves ainsi que sur des calculs de taux de sédimentation auxquels s'ajoute une trentaine de niveaux de téphra. Les variations palynologiques permettent de distinguer des épisodes de réchauffement allant jusqu'à une dizaine de degrés pendant la dernière glaciation, mais tous les cycles de DO enregistrés dans les carottes de glace n'apparaissent pas nettement dans cet enregistrement. Deux autres grandes séquences palynologiques existent, près de nos sites d'études dans le sud de la France : celle des Echets (Guiot, 1990), à l'Est du Massif Central (45,48°N, 4,55°E, 267 m d'altitude) et celle du Velay qui correspond à une compilation d'enregistrements de plusieurs lacs de la région du même nom, en particulier celui du lac du Bouchet (44,54°N, 3,47°E, 1200 m d'altitude). Des estimations de paléotempératures et paléoprécipitations ont également été réalisées (Beaulieu, 1991); malheureusement la résolution est souvent trop basse pour permettre de bien distinguer chaque épisode d'amélioration du climat assimilable à un interstade.

Dans les Alpes autrichiennes, deux stalagmites de la grotte de Kleegruben fournissent un enregistrement d'une petite partie du MIS 3 dans les variations de la composition isotopique de l'oxygène : de l'interstade 14 au début de l'interstade 12 (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006). La chronologie est basée sur des âges U-Th dont la précision à 2σ est inférieure au millénaire. Plusieurs spéléothèmes (Vil9, Vil27,...) de la grotte de Villars en Dordogne ont donné un enregistrement de la quasi intégralité de MIS 3 (ex :Vil9 croissance discontinue de 83 à 31,8 ka (Genty et al., 2003)). Les interstades de Dansgaard-Oeschger apparaissent bien marqués dans la composition isotopique du carbone plus que dans celle de l'oxygène de la calcite. La précision des âges U-Th à 2σ est également inférieure au millénaire. Dans ces enregistrements, les interstades ne sont pas toujours parfaitement individualisés mais sont néanmoins identifiables. Par ailleurs, les épisodes les plus froids

comme les événements de Heinrich peuvent être « enregistrés » par un arrêt momentané de croissance.

Ainsi le MIS 3 en Europe était globalement plus froid que la période actuelle (Tableau I. 1) mais les épisodes de réchauffement millénaire, détectés dans les glaces ont existés. Il est intéressant de noter que la forme des cycles de DO dans les enregistrements polaires est bien particulière en dents de scie. On ne retrouve pas cette forme dans les enregistrements que nous venons de présenter où les épisodes chauds ont plutôt des formes de bosses aux flancs abruptes. Cette différence reste pour le moment inexpliquée. Le fait que chaque interstade ne soit pas marqué de façon nette et individuelle dans certains enregistrements continentaux et marins est aussi à élucider: s'agit-il d'un problème de résolution des analyses, de rapidité de réaction du proxy?

Les datations glaciologiques et marines restent peu précises pendant le MIS 3, (ex 2,6 ka à 60 ka d'erreur au Groenland (Svensson et al., 2008)), ce qui est un handicap pour quantifier la dynamique de ces cycles. Il est donc peu évident dans les périodes anciennes d'établir la durée d'un réchauffement ou d'un événement et donc de détecter et quantifier un éventuel décalage entre les réchauffements au Groenland et en Europe. Par ailleurs, la quantification en terme de paléotempérature et de paléoprécipitation reste imprécise ou à trop faible résolution et également très localisée. Il est également important de comprendre pourquoi certains événements ont été enregistrés comme des interstadias bien marqués à certains endroits alors qu'ils n'apparaissent pas dans d'autres enregistrements.

Il reste donc beaucoup à faire pour comprendre l'impact et la dynamique des événements climatiques rapides surtout en domaine continental car en Europe, les séquences couvrant l'intégralité du MIS 3 sont rares. Il s'agit donc d'améliorer la chronologie des enregistrements, de les multiplier, et d'améliorer les quantifications des estimations.

I-1-2 Le Dernier Interglaciaire

Le dernier interglaciaire est le plus étudié des interglaciaires passés dans la mesure où il correspond à celui pour lequel nous disposons du plus grand nombre d'archives disponibles à ce jour. Mais en domaine continental et compte tenu de l'ancienneté de la période concernée, les archives sont rares.

I-1-2-1 Définition du Dernier Interglaciaire

Le dernier interglaciaire est défini comme étant la dernière période de temps au cours de laquelle la température était supérieure ou égale à celle de l'actuel (Kukla et al., 2002). Pendant cette période la végétation en Europe de l'ouest était développée et le volume des calottes était restreint.

Le MIS 5 correspond à la période comprise entre ~130 et ~75 ka pendant laquelle le volume des calottes de glace était réduit (Emiliani, 1955). Cette période débute par l'intervalle le plus chaud et dont le niveau de la mer est supérieur à aujourd'hui (+6 m (Waelbroeck et al., 2002)) : le MIS 5e (Shackleton, 1969). N. Shackleton et ses collaborateurs indiquent que seule cette petite partie du MIS 5 peut être assimilée au Dernier Interglaciaire et mise en relation avec une végétation forestière sur le continent, correspondant à une amélioration

climatique. Le MIS 5e est défini en domaine marin comme correspondant à un minimum de $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques.

Le MIS 5e est souvent associé à l'Eémien. Le stratotype de cet interglaciaire a été défini à proximité de la rivière Eem aux Pays-Bas (Harting, 1874) cité dans (Zagwijn, 1961) et se compose d'une série marine encadrée par deux séries lacustres. Les palynologues définissent l'Eémien comme un intervalle dominé par les éléments forestiers au cours duquel se succèdent des types d'assemblages de végétations forestières bien déterminés. Cet épisode est précédé et suivi par la végétation ouverte typique des climats froids qui l'encadrent (Jessen and Milthers, 1928; Turner and West, 1968). L'Eémien est donc défini par la végétation tandis que le MIS 5e est déterminé par le volume des calottes de glace. Toutefois, les limites temporelles de ces événements sont déphasées. Ceci a pu être mis en évidence grâce aux carottes marines de la marge ibérique, grâce à l'analyse sur les mêmes niveaux des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ benthique et du pourcentage de pollens forestiers (Sanchez-Goni et al., 2005; Shackleton, 2003). Le développement de la végétation forestière est en retard par rapport au plateau du $\delta^{18}\text{O}$ benthique du MIS 5e au moment de la déglaciation et elle ne diminue sensiblement qu'au cours du MIS 5d. La calotte aurait déjà repris sa croissance et commencé à relarguer des icebergs, ce qui aurait fini par refroidir et rendre l'Europe de l'ouest suffisamment sèche pour que les forêts disparaissent. Il est donc important de distinguer les deux.

Cette confusion a probablement joué sur la difficulté d'attribuer un âge et une durée au dernier interglaciaire. Nous appellerons dans ce mémoire « Dernier Interglaciaire », la période de temps qui correspond à la phase chaude dans nos spéléothèmes c'est-à-dire en première approche au MIS 5e et à l'Eémien, mais nous prendrons soin de traiter les éléments marins et palynologiques séparément lors de nos comparaisons.

I-1-2-2 Conditions climatiques en Europe de l'ouest à l'optimum du Dernier Interglaciaire

Comme cela a été détecté à divers points du globe, le niveau de la mer au cours du MIS 5e était plus élevé qu'à l'heure actuelle. En revanche, bien que les études des carottes polaires par exemple témoignent d'une température au MIS 5e plus élevée (+ 4 à 5°C) qu'elle ne l'est actuellement (Jouzel et al., 2007; NGRIPmembers, 2004), ceci est encore débattu pour l'Europe de l'ouest (Sánchez Goñi, 2007).

Sur le continent ouest européen, il semble que la température était plus chaude de quelques degrés (Tableau I. 1) et la pluviométrie était beaucoup plus importante qu'au MIS 6 (Cheddadi et al., 1998). Toutefois, les estimations de températures comme celles des précipitations ont encore des barres d'erreurs trop importantes pour pouvoir trancher sur ce sujet. Certaines périodes du dernier interglaciaire ont été plus chaudes, mais la moyenne sur le dernier interglaciaire est similaire à l'actuel aux barres d'erreurs près (Tableau I. 1). Par ailleurs ces archives sont rares d'où la nécessité de trouver d'autres proxies pour les paléotempératures.

Le climat du Dernier Interglaciaire était une période chaude et aussi stable que l'Holocène, contrairement aux épisodes qui le suivent. Pendant la période la plus chaude assimilable au MIS 5e (s'achevant à 115 ka selon (Shackleton et al., 2003)), un seul épisode notable correspondant à un léger refroidissement a été mis en évidence dans les SST et pollens des carottes de la marge Ibérique. Il apparaît également dans la séquence pollinique du Lago grande di Monticchio. Il coïncide avec « le refroidissement Eémien » à ~123 ka détecté

en Atlantique Nord, qui correspondrait à un ralentissement de la circulation océanique et à son impact sur la circulation atmosphérique (Cortijo et al., 1994).

I-1-2-3 Terminaison II : dynamique de déroulement et caractéristiques d'une déglaciation en deux étapes

Les transitions glaciaires/ interglaciaires comme le sont les Terminaisons I et II sont principalement dues à la configuration des paramètres orbitaux. Si une obliquité forte est synchrone d'un paramètre de précession faible (insolation à 65°N élevée) alors, une déglaciation se produit (Frohlich and Lean, 1998; Jouzel et al., 2007).

Du fait des difficultés de définition du Dernier Interglaciaire, l'attribution d'un âge et d'une durée à la Terminaison II (TII) ou transition MIS 6/ MIS 5e reste délicate. Pour la TII ainsi que pour les autres transitions climatiques du MIS 5, malgré les améliorations apportées ces dernières années, les chronologies glaciologiques et marines restent imprécises pour cet événement relativement court à l'échelle orbitale. La carotte de glace d'EPICA Dôme C par exemple, la situe entre $135,8 \pm 6$ ka et $130,6 \pm 6$ ka (Jouzel et al., 2007; Parrenin et al., 2007), soit une durée de $5,2 \pm 12$ ka.

Parmi les enregistrements possédant un modèle d'âge robuste, il y a :

- les enregistrements de spéléothèmes de Hulu/Sanbao et Dongge enregistrent une forte reprise de la mousson à $129,3 \pm 0,9$ ka pour le point à mi-pente (Wang et al., 2001; Yuan et al., 2004);
- les carottages du Lago grande di Monticchio situe le réchauffement associé à la déglaciation entre 130,55 et 127,20 ka ($2\sigma < 1$ % soit $< 1,3$ ka), soit une durée de 3 ka (Brauer et al., 2007);
- l'enregistrement composite de spéléothèmes de la grotte de Soreq en Israël, la situe entre 136,25 et $128,06 \pm 2,8$ ka, soit une durée de 8,2 ka (Bar-Matthews et al., 1999);
- l'enregistrement de la stalagmite CC5 de l'Antro del Corchia en Italie situe la TII entre 134 ± 2 ka et 129 ± 1 ka (Drysedale et al., 2005) ;
- l'enregistrement isotopique des foraminifères benthiques de la carotte MD95-2042 donne le début de la Terminaison II à $137,2 \pm 2$ ka et sa fin à 128 ± 1 ka (Shackleton et al., 2002; 2003; Stirling et al., 1998)
- une étude basée sur les datations U-Th des coraux et le CH₄ de GRIP, indique que l'augmentation abrupte de CH₄ liée au commencement de la déglaciation a lieu à $131,2 \pm 2$ ka (Waelbroeck et al., 2008) en accord avec les enregistrements de spéléothèmes.

Plusieurs études convergent vers le fait que cette déglaciation s'est effectuée en deux étapes comme la Terminaison I, avec un retour vers des conditions plus froides alors que le réchauffement avait déjà commencé. Les reconstructions polliniques en Europe font état d'une période d'amélioration climatique appelée Zeifen suivie d'un épisode de refroidissement, le stadaire post-Zeifen (appelée Kattegat en marin) à cette période (Brauer et al., 2007; Gruger, 1979; Sánchez Goñi, 2007; Seidenkrantz et al., 1996). Dans l'Atlantique, une « pause » au cours de la déglaciation est également détectée dans le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques et planctoniques synchrone d'un dépôt de fraction grossière (Gouzy et al., 2004; Lototskaya and Ganssen, 1999). Selon Lototskaya et Ganssen (1999), cet événement serait le onzième événement de Heinrich (H11) et aurait eu lieu en Atlantique Nord entre 129,4 et 127,1 ka (calage SPECMAP).

La compilation des archives de 24 sites principalement autour de l'Atlantique ayant enregistré un refroidissement au cours de la TII ont été recensé en 1996 (Seidenkrantz et al., 1996). On trouve entre autres des spéléothèmes interglaciaires de Norvège qui montrent un hiatus encadré d'une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite (indiquant des températures plus froides) au début de la croissance de deux concrétions différentes : le hiatus le plus précisément daté est entre $132,46 \pm 6,0$ ka et $128 \pm 8,8$ ka (Lauritzen, 1995). La stalagmite CC5 en Italie montre une stagnation dans la diminution du $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite à 130 ± 2 ka. La stalagmite BDinf, de la grotte de Bourgeois-Delaunay en Charente montre également un retour au froid autour de 126,9 ka (Couchoud, 2006). La séquence pollinique du Lago Grande di Monticchio indique une diminution du pourcentage des pollens d'arbres entre 128,15 et 127,9 ka (Brauer et al., 2007). Ce court épisode de dégradation climatique pendant la déglaciation est également documenté dans les carottes au large de la marge ibérique et dans le golfe de Gascogne (Gouzy et al., 2004; Sánchez Goñi et al., 2002; Sánchez Goñi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). Ce refroidissement serait lié à un ralentissement de la circulation thermohaline.

Dans la plupart des archives, le dernier interglaciaire débute par la phase la plus chaude. L'amplitude de la Terminaison II entre les extremas varie de 10 à 20°C selon les proxies et techniques utilisées pour ces reconstructions (Tableau I. 1), nous reviendrons sur cet aspect dans le Chapitre V; plusieurs études convergent vers une amplitude de variation de température de 10-15°C.

I-1-3 La fin du MIS 5 et l'entrée en glaciation

Huit dépôts d'IRD associés à de fortes concentrations de *Neogloboquadrina pachyderma* (s) ont été détectés avant 65 ka dans l'Atlantique Nord. Ces épisodes sont appelés C17 à C24 : C pour *cold event* et leur numérotation débute à 17 par analogie à l'interstade groenlandais qu'il précède (McManus et al., 1994). La numérotation s'est ensuite poursuivie au-delà jusqu'à C26. Ce dernier à ~115 ka correspondrait à un refroidissement aussi important que celui à 123 ka. Le C26 serait le début du refroidissement et le C25 (~112 ka) le refroidissement maximal de la période. Ces événements correspondent à une diminution du pourcentage de pollens de forêt et possèdent donc également une dénomination « pollinique » (Woillard, 1978).

Le stade 5 est marqué par trois refroidissements majeurs (Figure I. 2):

- le MIS 5d au cours duquel se produit une croissance des calottes et qui est associé au C24 et au Melisey I ;
- le MIS 5b correspondant également à un épisode de croissance des calottes et associé au C21 et au Melisey II ;
- la transition MIS 5a/MIS 4 au cours de laquelle la croissance des calottes est cette fois plus importante et le niveau de la mer chute d'une soixantaine de mètres (Waelbroeck et al., 2002).

Ces périodes sont intercalées avec deux phases chaudes :

- le MIS 5c que l'on peut en première approche associer au St Germain Ic ; il comporte un épisode de léger refroidissement, l'événement de Montaigny (*Montaigny event*) ;
- le MIS 5a qui peut être assimilé au St Germain II.

Ces événements chauds sont associés à une végétation relativement bien développée mais la proportion des taxons est différente par rapport à celle de l'Eémien proprement dit, et indique des conditions d'humidité et de températures moindre par rapport à l'Eémien.

Au cours de ces oscillations, le climat s'est progressivement (bien qu'irrégulièrement) dégradé avant d'atteindre progressivement les conditions glaciaires totales. Les variations d'insolation auxquelles ces oscillations sont corrélées sont, sans doute, les facteurs dominants, mais pour l'entrée proprement dite dans le pléniglaciaire d'autres facteurs, notamment les rétroactions liées aux effets de ces variations d'insolation ont probablement joué un rôle important (Crucifix and Loutre, 2002; Kageyama et al., 2006; Khodri et al., 2001).

| période | actuel | | | | MIS 3 | | | | MIS 5e | | | | | MIS 6 | | |
|-------------|--------|-------|---------|--|---------|-------|---------|------------|---------|-------|---------|------|------|---------|-------|----------|
| archives | Thiver | T été | Tmoy an | | T hiver | T été | Tmoy an | écart-type | T hiver | T été | Tmoy an | err | Pann | T hiver | T été | T moy an |
| SST | | | | | | | | | | | | | | | | |
| M23414 | 10,8 | 14,2 | 12,5 | | 4,1 | 8,2 | 6,1 | 0,5 | 10,0 | 13,5 | 11,8 | 1,3 | | 3,5 | 6,6 | 5,1 |
| MD04-2845 | 11,9 | 18,6 | 14,9 | | 4,0 | 8,2 | 6,1 | 4,4 | 12,7 | 19,7 | 16,2 | 1,0 | | | | |
| MD95-2042 | 15,4 | 19,9 | 17,7 | | | | 14,3 | 1,3 | | | 19,4 | | | | | |
| MD99-2331 | 13,2 | 17,7 | 15,4 | | 6,6 | 11,4 | 9,0 | 3,6 | | | | | | | | |
| MD95-2043 | 15,96 | 22 | 18,2 | | | | 13,3 | 1,4 | | | | | | | | |
| ODP977 | | | 18,2 | | | | 13,7 | 1,6 | | | 21,2 | 0,5? | | | | 13,6 |
| Tair | Pan | | | | Pan | | | | Pann | | | | | | | |
| MD99-2331 | 6 | 21 | 12,5 | | 1500 | | | | 3,4 | 18,1 | 10,75 | 0,4 | | | | |
| Montecchio | 4 | | | | -9,5 | | | | 5,4 | | | 1,5 | | -6,5 | | |
| Bouchet | -1,2 | 15,1 | 6,9 | | 905 | | | | | | 7,7 | 2,0 | 795 | -11,4* | | |
| Echet | 3,5 | 19,7 | 11,6 | | 902 | | | | | | 9,9 | 0,8 | 846 | | | |
| Grande Pile | 0,9 | 18,2 | 9,7 | | 922 | | | | -2,6 | 22,5 | 10,7 | 2 | 828 | | | |

Tableau I. 1 Données actuelles et principales estimations des températures et de précipitations moyennes pour les MIS 3, 5 et 6 en Europe de l'ouest.

Les reconstructions des SST ont été obtenues à partir des assemblages de foraminifères (TFT et MAT, incertitude de $\sim 1.4^{\circ}\text{C}$) pour la MD23414 à l'ouest de l'Irlande, (Kandiano et al., 2004), MAT à partir des assemblages de foraminifères (incertitude à 2°C) (Sánchez Goñi et al., 2008) pour la MD04-2845 au large de Bordeaux et MD99-2331 au NW de la péninsule Ibérique MD95-2042 indice $U^{k'}_{37}$ alcénones ; MD99-2331 (Sánchez Goñi et al., 2008) MAT à partir des assemblages de foraminifères (incertitude à 2°C) (Sánchez Goñi et al., 2008) ; à partir de l'indice $U^{k'}_{37}$ alcénones pour la MD95-2043 et ODP977 (Martrat et al., 2007) en mer d'Alboran (Cacho et al., 1999). Les reconstructions de température sont calculées à partir des assemblages de pollens auxquels sont appliquées la méthode des analogues modernes (MAT) pour les enregistrements du Lago Grande di Monticchio (incertitude à $0,5$ à 1°C) (Allen et al., 1999; submitted), le lac Bouchet et le paléolac des Echets (Beaulieu, 1991; Guiot, 1990), la carotte MD99-2331 (Sanchez-Goni et al., 2005). Les assemblages polliniques et le $\delta^{13}\text{C}$ de la matière organique ont été utilisés pour contraindre le modèle inverse de végétation Biome4 à la Grande Pile (incertitude de 2 à 3°C en moyenne) (Rousseau et al., 2006). La valeur de $-11,4^{\circ}\text{C}$ pour la température du mois le plus froid provient de la reconstruction du Velay à laquelle le Bouchet et plusieurs autres enregistrements de la région ont contribué (Cheddadi et al., 2005).

I-1-4 Le pénultime glaciaire, le MIS 6

Le MIS 6, correspond à l'avant dernière glaciation (~180 à ~130 ka). Selon des études basées sur des observations de terrain, la calotte Eurasienne aurait été plus large qu'au MIS 2 (Svendsen et al., 2004). Ceci aurait été propice à l'instabilité de la calotte et à l'origine de nombreux relargages d'icebergs. Comme pendant la dernière glaciation, des épisodes d'améliorations climatiques ont eu lieu pendant le MIS 6. En effet, plusieurs concrétions ont été datées au cours du MIS 6 comme la stalagmite Cla4 de la grotte de Clamouse (43,42°N, 333°E) qui comporte une période de croissance entre 162,3 et 169,1 ka (Plagnes et al., 2002). En Grande Bretagne, des planchers stalagmitiques de cette période ont également été mis en évidence (Baker, 1996; Rowe and Atkinson, 1985). Le plancher de la grotte de Stump Cross s'est développé pendant le MIS 6 (169,2 à 166,3 ka) et le MIS 4 : cette grotte est inondée pendant les périodes chaudes comme le MIS 5 et un pergélisol se forme rapidement pendant les périodes trop froides. La croissance des spéléothèmes dans ces grottes a donc lieu en conditions climatiques intermédiaires. Des pollens de *Tilia* localisés juste au-dessus et au-dessous du plancher stalagmitique ($165,1 \pm 8,7$ ka) de la grotte de Robin Hood (Grande Bretagne) atteste d'une augmentation de la température au moment du dépôt de ce plancher par rapport aux températures typiques d'un glaciaire sur cette zone du globe.

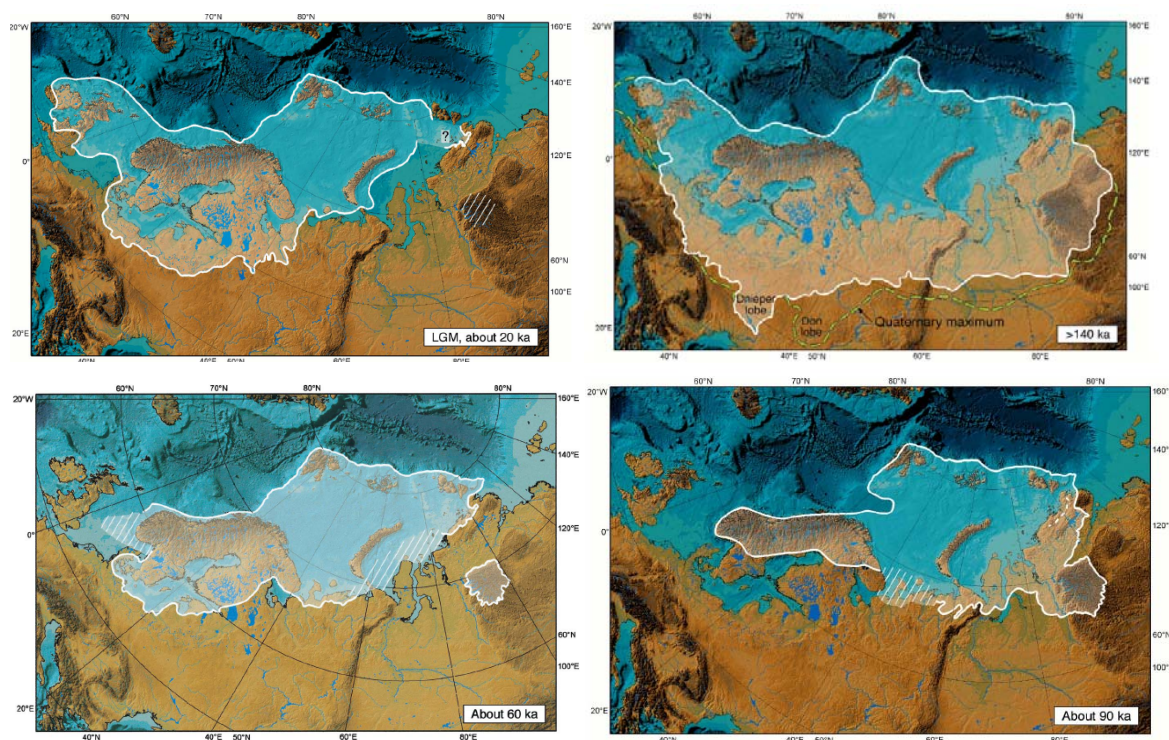


Figure I. 2 Limites de la calotte Eurasienne au MIS 2, 6, 4 et 5b (Svendsen et al., 2004)

A une échelle un peu plus large, le dépôt de la sapropèle S6 dans l'Est de la Méditerranée daté par un niveau de téphra situé juste au-dessus à $161,3 \pm 1,1$ ka, implique une augmentation des précipitations dans cette région (Kallel et al., 2000). Les estimations basées sur les données polliniques remontant si loin dans le temps sont rares : le paléolac des Echets dont l'enregistrement pollinique remonte jusqu'à 140 ka, indique des températures d'environ 12°C plus basse par rapport à l'actuel. Les reconstructions du Velay indiquent des températures de janvier entre -16 (de -18 à -15°C) et -6°C (de -9 à -3°C), avec une période

froide marquée au milieu du MIS 6, vers 154 ka selon leur chronologie (Cheddadi et al., 2005). Par ailleurs, la stalagmite Cla4 a cessé de croître entre $162,3 \pm 0,8$ et $128 \pm 0,4$ ka, impliquant une détérioration des conditions climatiques pendant cette période de temps. Le paroxysme de MIS 6 correspond donc à une période particulièrement froide entre ces dates : un pléniglaciaire pendant lequel les conditions pour la croissances des spéléothèmes en Europe n'étaient pas réunies.

A la toute fin de l'avant-dernière période glaciaire assimilée au MIS 6, on trouve de nouveau des indications d'améliorations climatiques. Cette amélioration est d'ailleurs bien visible dans la séquence pollinique composite du Velay et des Echets (Cheddadi et al., 2005; Guiot, 1990). Des intervalles de climat plus cléments sont parfois assimilés à des événements de Dansgaard-Oeschger.

L'enregistrement en $\delta^{18}\text{O}_c$ de la grotte chinoise de Hulu/Sanbao montre des événements millénaires d'intensification de la mousson au cours du MIS 6 (Wang et al., 2008): ces derniers sont particulièrement bien visibles entre 160 et 180 ka.

Ainsi, nous disposons à l'heure actuelle, de peu d'archives continentales et marines pour estimer les conditions climatiques en Europe de l'ouest au cours l'avant dernière glaciation. Il est donc difficile d'évaluer le changement provoqué par la mise en place du dernier interglaciaire. Les périodes de légère amélioration climatique correspondent elles à une variabilité rapide comme au MIS 3, que l'on aurait pas encore mise en évidence en Europe par manque de résolution ? Quelle est vraiment l'amplitude du réchauffement à attribuer à la Terminaison II ? On sait également peu de chose sur les saisonnalités : la répartition des précipitations était-elle différente entre glaciaire et interglaciaire ; ceci est impossible à déduire d'une végétation ouverte comme elle l'était au MIS 6, et les reconstructions quantitatives basées sur les assemblages de pollens se heurtent souvent à des difficultés pour trouver les bons analogues modernes pour ces périodes anciennes. Ces questions nécessitent de nouvelles études haute résolution et datées avec précision en Europe de l'ouest.

Nous proposons de contribuer aux réponses des différentes questions soulevées pour chacune de ces périodes grâce à l'étude de spéléothèmes dans le sud et le sud-ouest de la France : ces archives apportent des informations sur les conditions climatiques et peuvent être datées de façon précise et absolue grâce aux méthodes radiométriques.

I-2 Les spéléothèmes en tant qu'archive climatique

I-2-1 Définitions et généralités

Environ vingt pourcents des masses continentales sont occupées par des roches carbonatées pouvant subir des phénomènes de dissolution (Schwarcz, 1986). Si ces phénomènes sont importants au point de modeler le paysage, ce qui correspond en général aux zones carbonatées où la roche est soluble et fissurée, on désigne ces terrains comme étant des karsts, du nom de la région karstique slovène Kras. L'eau d'origine météorique chargée en acide carbonique s'infiltrant dans les roches fissurées provoquent la dissolution de l'encaissant dans la zone non saturée, formant des vides à l'intérieur de ce qu'on l'on

appellera dans ce mémoire, la roche encaissante. On appelle « grotte », la cavité si elle comporte au moins une partie horizontale accessible à l'homme, ce qui la distingue d'un aven. Trois types de matériaux de remplissage peuvent se trouver dans une grotte:

- du matériel détritique, principalement composé de particules argileuses venant de l'extérieur, transportées par les rivières ;
- des blocs écroulés de roche encaissante,
- des dépôts chimiques de carbonate de calcium, les spéléothèmes.

On appelle spéléothème (du grec *spelaiion*, la grotte et *thema*, l'objet), l'ensemble des concrétions carbonatées que l'on peut trouver dans une grotte. Cette appellation regroupe les concrétions prenant naissance sur le plafond comme les stalactites, sur le plancher comme les stalagmites, et recouvrant le plancher et les murs, comme le font les coulées, draperies et plancher stalagmitiques (Hill and Forti, 1997). Du point de vue minéralogique, ces carbonates secondaires sont majoritairement composés de calcite (Maire, 1990).

I-2-2 Intérêt de leur étude

A l'abri de la plupart des phénomènes d'érosion, les spéléothèmes constituent des archives bien conservées qui peuvent couvrir de large période de temps et remonter à des périodes reculées (jusqu'à 1 millions d'années). En effet, les variations de leurs compositions chimiques peuvent être interprétées en terme de variations paléo-environnementales, dans la mesure où ils sont reliés au sol et à l'eau météorique, et donc en terme de variations paléoclimatiques.

Par ailleurs, la température à l'intérieur de la grotte est stable tout au long de l'année et est équivalente à la température moyenne annuelle de surface (Wigley and Brown, 1976).

L'avantage majeur de ces archives est qu'elles peuvent être datées de façon absolue grâce à plusieurs méthodes radiométriques. Ceci permet de positionner sur une échelle de temps les événements paléoclimatiques et d'introduire des notions de durée et de dynamique de déroulement précises, et autorisant la comparaison avec d'autres sites et d'autres archives ayant enregistré la même période.

Contrairement aux carottes de glaces qui sont cantonnées aux pôles où aux zones d'altitudes, les spéléothèmes constituent une archive climatique continentale bien répartie à la surface de la Terre (17°- 66°)(Bradley, 1999).

Leur absence dans le temps et dans l'espace est également significative et implique en général que l'eau liquide n'a pas été disponible pendant un temps donné ou depuis très longtemps. Ceci explique leur absence des très hautes latitudes (>70°). L'absence momentanée de concrétionnement (hiatus) implique que les conditions favorables à la croissance de spéléothèmes n'étaient plus réunies et suggère une période de sécheresse, un permafrost, ou un recouvrement par l'aquifère ou la mer pendant une durée limitée.

Le taux de croissance d'un site à l'autre, voire même au sein de la même grotte suivant le type de concrétion étudié, peut être très différent (de l'ordre du millimètre par an dans les régions tempérées (Genty, 1993; Genty and Quinif, 1996; Harmon et al., 1975)). Par conséquent, en fonction du pas de l'échantillonnage pour les analyses, on peut avoir accès à différents niveaux de résolution et obtenir des enregistrements paléoclimatiques à différentes résolutions temporelles : du millier d'année à la saison.

L'étude des remplissages argileux intercalés ou non avec des niveaux de calcite peut également fournir des informations précieuses pour la connaissance de l'histoire de la cavité (Quinif and Maire, 1998). Ils sont notamment plus riches que les concrétions en grains de pollens, ce qui permet d'être plus représentatif de la végétation de l'époque. Ils donnent également des indications sur l'état de maturité des sols de la région.

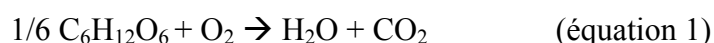
Dans la mesure où les grottes sont en général des environnements protégés de l'érosion, on y trouve davantage d'indice d'occupations humaines et animales intactes. Ces environnements sont d'ailleurs peu endommagés par l'homme ou l'animal, contrairement aux sites de surface. De plus, l'étude des spéléothèmes dans les sites archéologiques peut apporter des éléments chronologiques importants pour la compréhension des cultures humaines passées.

Conclusion :

Les environnements karstiques et plus particulièrement les spéléothèmes permettent d'avoir accès à un signal paléoenvironnemental à divers degrés de résolutions, qui peuvent par ailleurs être datés de façon absolue grâce à des méthodes radiométriques. Comme nous allons le voir dans cette étude, les spéléothèmes offrent de surcroît la possibilité de pouvoir croiser plusieurs proxies et donc de s'affranchir d'éventuels artefacts et d'obtenir des reconstructions paléoenvironnementales plus fines en autorisant l'élimination ou la confirmation de certaines hypothèses. Toutefois, l'aspect « quantification » du signal climatique est encore peu développé.

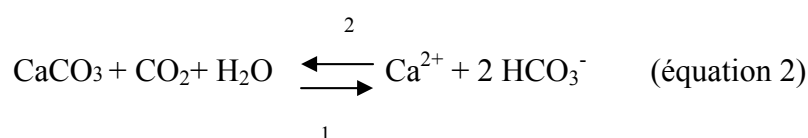
I-2-3 Rappels sur la formation des spéléothèmes

Dans le sol, la pression partielle de CO₂ est de plusieurs pourcents. Ceci résulte principalement de la respiration racinaire, des micro-organismes, et de la dégradation de la matière organique (équation 1) :



Lorsque l'eau de pluie atteint le sol, elle comporte déjà une faible teneur en CO₂ d'origine atmosphérique mais c'est surtout lorsqu'elle s'infiltre dans le sol qu'elle charge en CO₂ biogénique, ce qui la rend agressive vis-à-vis des carbonates sous-jacent (équation 2, sens 1).

Elle va donc dissoudre le carbonate sur son passage, en agrandissant les fissures préexistantes dans laquelle elle s'est infiltrée. Avec le temps, un tel mécanisme peut former des réseaux immenses soit en agrandissant les fissures soit en imprégnant la roche (Quinif et al., 2006). Lorsque l'eau d'infiltration atteint la cavité, elle passe donc d'un milieu à forte pression partielle de CO₂ à un milieu où cette dernière est beaucoup plus faible (<0,1 % dans les grottes en général, mais pouvant atteindre 1 à 3%) : il s'ensuit un dégazage et la réaction de l'équation 2 fonctionne dans l'autre sens (2), entraînant la précipitation du carbonate de calcium.



Le précipité peut se former soit au point d'émergence (stalactite) soit sur le plancher de la cavité, aboutissant à des concrétions en colonnes poussant vers le haut (stalagmites) ou à des dépôts couvrant de large surface, se déposant soit horizontalement (les planchers stalagmitiques) soit recouvrant les murs, les coulées de calcite. Les planchers et coulées sont en général associés à un apport d'eau plus important, pouvant impliquer un ruissellement à partir de plusieurs arrivées d'eau, mais ceci est encore controversé.

I-2-4 Pétrographie des spéléothèmes

I-2-4-1 Structure

D'une manière générale, la calcite des stalactites est peu utilisée pour les reconstructions paléo-environnementales. Dans la mesure où elles sont creuses et souvent fines, la quantité de matière à analyser est limitée. De plus, leur stratigraphie est complexe : l'écoulement peut se faire à la fois dans le canal à l'intérieur mais également par ruissellement sur la paroi extérieure de la stalactite. Il est donc difficile d'établir une chronologie du dépôt. Enfin, elles sont plus sujettes aux effets cinétiques (voir paragraphe suivant) que les autres types de concrétions.

La pousse des stalagmites s'effectue en couches successives convexes: « en superposition de coupelles à fond plat renversées » selon (Schwarcz, 1986): par conséquent, une coupe longitudinale, parallèle à l'axe de croissance permet d'avoir accès à la stratigraphie interne et fait apparaître des lamines de croissance avec la convexité orientée vers le haut de la concrétion. Leur épaisseur s'amincit de l'apex vers les bords de la concrétion.

Dans le cadre des coulées de calcite, si le dépôt est proche de l'horizontal (plancher), les lamines s'empilent de façon plus ou moins parallèle et l'épaisseur des lamines est constante. Elle s'affine en fait de la source de ruissellement vers le bord du plancher mais compte tenu de la taille des concrétions, la diminution d'épaisseur n'est en général pas discernable à l'échelle de l'échantillon (carottage ou morceau de plancher).

La pétrographie des spéléothèmes dépend de plusieurs facteurs hydrologiques, chimiques, biologiques mais également physiques. Son étude fournit donc de précieux renseignements sur les conditions de précipitation de la concrétion.

I-2-4-2 Minéralogie

Dans 90 % des cas, le spéléothème est composé de calcite (Maire, 1990). Toutefois, si la roche encaissante est riche en magnésium (composée de dolomite ou calcite magnésienne) et si la grotte se trouve dans une zone aride, on pourra en trouver composé d'aragonite, ou de calcite riche en magnésium (Cabrol, 1978). Une augmentation du temps de résidence de l'eau dans l'épikarst peut entraîner la dissolution de la dolomie par rapport à laquelle la solution n'est pas encore saturée alors qu'elle l'est déjà vis-à-vis de la calcite ; ce phénomène enrichit la solution en magnésium, ce qui peut conduire à la précipitation d'aragonite dans la grotte.

A l'échelle macroscopique, on peut identifier les discontinuités, définir la teinte ainsi que le faciès/la texture de l'échantillon. Il est également aisé d'observer les lamines de croissance et de les caractériser.

I-2-4-3 Couleur

La couleur des spéléothèmes en lumière visible peut être la conséquence d'une concentration relativement importante d'impuretés qui peuvent être :

- de la matière organique (acides humiques (Gascoyne, 1978; Lauritzen et al., 1986; White, 1981), brun à orangé ;
- des charbons (Perrette et al., 1997), brun, noir ;
- une forte concentration de Fe, Mn et Zn mais cela reste controversé (Gascoyne, 1978; Schwarcz, 1986) ;
- des particules argilo-détritiques qui confèrent une couleur marron à brune à la calcite quand elles s'y trouvent en forte quantité.

La teinte des concrétions de calcite plus « pure » est contrôlée par la porosité. Plus la densité de pores inter- et intracristallins est importante, plus le nombre de surface sur lesquelles se réfléchit la lumière est élevé. Ainsi une calcite poreuse réfléchit une plus grande quantité de lumière incidente et apparaît blanche et opaque ; une calcite compacte, apparaît sombre car elle absorbe une proportion importante de la lumière incidente.

I-2-4-4 Fabrique cristalline et faciès

La taille de cristaux et leur arrangement les uns par rapports aux autres permettent de définir la fabrique cristalline et le faciès/la texture à laquelle la fabrique appartient. Un type de fabrique cristalline (voir Chapitre III) étant caractéristique de certaines conditions de précipitation (saturation de l'eau en bicarbonate, vitesse et variabilité du débit, pureté de l'eau d'infiltration, équilibre isotopique eau/calcite (Couchoud, 2006; Frisia et al., 2000; Kendall and Broughton, 1978), son identification peut apporter bon nombre d'indications qu'il sera utile de croiser avec les résultats des autres méthodes appliquées. L'identification de la texture ou du faciès est réalisable à l'œil nu, en revanche celle de la fabrique cristalline nécessite en générale l'observation d'une lame mince au microscope polarisant. Les spéléothèmes sont en général composés de calcite palissadique à fabrique colonnaire.

I-2-4-5 Discontinuités

Les discontinuités sont matérialisées soit par un liseré argileux, soit par un changement de pétrographie. Dans le premier cas, la discontinuité peut indiquer soit un phénomène de dissolution (le liseré correspondant à une accumulation de résidus insolubles), soit une inondation laissant des particules argilo-détritiques sur la surface de croissance, soit un hiatus. Un changement de pétrographie (variation de porosité, concentration en particules détritiques, visibilité des lamines...) suggérant un changement des conditions de précipitation de la calcite, traduit une variation des conditions hydrologiques et climatiques de surface. Dans les deux cas, une discontinuité témoigne d'une perturbation importante du système.

I-2-4-6 Laminations

Selon le site considéré, les lamines de croissance peuvent être annuelles ou couvrir des centaines de milliers d'années (Schwarcz, 1986). Elles ne sont pas apparentes dans toutes les grottes ; leur visibilité peut même varier au cours de la croissance d'un échantillon singulier. En Europe, une lamine de croissance annuelle est en fait constituée d'un duo de lamines : l'une de calcite sombre et compacte DCC (pour *dark compact calcite*) et l'autre de calcite blanche et poreuse WPC (pour *white porous calcite*) (Genty, 1992; Genty, 1993; Genty and Quinif, 1996). Les lamines poreuses correspondent à un taux de croissance rapide qui lui même dépend de l'efficacité chimique de la solution, c'est à dire de la sursaturation, de la concentration en Ca^{2+} (Dreybrodt, 1980; Genty et al., 2001b) et de la vitesse de dégazage. Pendant le printemps et l'été, l'intensification de l'activité biologique du sol, contribuerait à l'augmentation de la concentration de Ca^{2+} et d'ions HCO_3^- dans la solution. Pendant l'hiver et l'automne, la pluviosité augmente et l'évapotranspiration diminue ce qui implique un flux d'eau plus important vers le karst. Ceci a pour effet de diluer la solution de percolation. Ainsi les DCL (*Dark compact laminae*) ont tendance à se former à partir de l'eau qui s'est infiltrée pendant la saison humide, tandis que les WPL (*White porous laminae*) correspondent à de l'eau d'infiltration printanière à estivale. On ne peut en effet pas associer les WPL à la saison clémente ni les DCL à la saison froide car il existe un retard lié aux effets de stockage dans l'épikarst. Lorsque l'un des deux types de lamines domine une zone de l'échantillon, la zone entière prend cet aspect (Genty et al., 1997).

On observe également des laminations de luminescence associées au transfert saisonnier de matière organique de la surface vers la concrétion (Baker et al., 1993; Shopov and Dermendjiev, 1990).

Ces deux types de lamination (visible et luminescente) n'apparaissent pas dans tous les sites.

D'autres types de laminations visibles existent ; elles peuvent être dues

- soit à la précipitation alternée de différents minéraux (aragonite/calcite par exemple) (Denniston et al., 2000b; Railsback et al., 1994) ou différentes fabriques (Fairchild et al., 2006). Une saison sèche peut provoquer une augmentation du temps de résidence de l'eau dans l'épikarst et par conséquent la dissolution de la dolomite ; en effet la solution atteint la saturation par rapport à la calcite avant d'atteindre celle vis-à-vis de la dolomite ; ce phénomène enrichit la solution en magnésium, ce qui peut conduire à la précipitation d'aragonite ;
- soit à l'arrivée régulière de particules détritiques apportées soit par la décantation suivant le débordement régulier d'une rivière, soit par les apports saisonniers de particules argileuses issues de l'érosion des sols ou de matière organique par les eaux de percolation.

I-2-5 Composition isotopique des spéléothèmes

Les compositions isotopiques de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}_c$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}_c$) de la calcite des spéléothèmes sont étudiées. Nous verrons dans ce paragraphe les origines de ces éléments et les facteurs influant sur la répartition de leurs isotopes.

I-2-5-1 Fractionnement isotopique

➤ Définition

La répartition des isotopes de l'oxygène et du carbone entre l'eau et la calcite au cours de la précipitation de cette dernière, peut s'effectuer selon deux types de fractionnement isotopique:

- le fractionnement à l'équilibre ; dans ce cas, l'échange d'isotopes entre les phases est comparable à une réaction chimique à l'équilibre ;
- le fractionnement cinétique ; il est lié au fait que les réactions impliquant les isotopes légers sont en général plus rapides que celle impliquant les isotopes lourds et sont associés à des processus incomplets. Ceci est majoritairement lié à des phénomènes d'évaporation ou de dégazage rapide. Dans le cas de la cristallisation de la calcite à partir de l'eau cela impliquera un enrichissement de la calcite en isotope lourd par rapport à la composition qu'elle aurait eu en précipitant à l'équilibre isotopique.

Des études pionnières (Fantidis and Ehhalt, 1970; Fornaca-Rinaldi et al., 1968) démontraient que les concrétions artificielles subissaient un fractionnement cinétique. Toutefois, des études ultérieures ont montré que les spéléothèmes ayant précipité à l'équilibre ou proche de celui-ci existent, mais les zones propices à ce type de dépôt se trouvent à distance des ouvertures des grottes, dans les parties peu ventilées et où l'humidité relative est proche de 100 % (Hendy and Wilson, 1968; Hendy, 1971; Schwarcz, 1986).

Avant d'entamer l'interprétation de résultats en terme de paléo-environnement, il est donc nécessaire de vérifier que les conditions d'équilibre sont respectées, en particulier si l'on souhaite réaliser des calculs de paléotempératures.

➤ Les critères d'équilibre isotopiques:

Le test d'Hendy (Hendy, 1971; Schwarcz, 1986) permet, selon son inventeur, de vérifier que la calcite a précipité ou non à l'équilibre isotopique. Il consiste à réaliser plusieurs analyses de la composition isotopique du carbone et de l'oxygène le long d'une même lamelle de croissance d'une stalagmite. Si (1) le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ de ces différents points de la même lamelle ne sont pas corrélés et si (2) le $\delta^{18}\text{O}_c$ est constant le long de la lamelle tandis que le $\delta^{13}\text{C}_c$ varie irrégulièrement, alors la calcite du spéléothème a précipité à l'équilibre isotopique, selon les critères de Hendy.

Un autre moyen de tester l'équilibre isotopique serait d'obtenir des variations isotopiques similaires sur au moins deux échantillons différents de la même grotte (Dorale et al., 2002). Ce test serait plus solide pour tester les éventuelles évaporations par exemple dans la mesure où chaque duo stalactite-stalagmite sous-jacente correspond à un environnement hydrologique et chimique qui lui est propre.

Dans tous les cas, une vérification sur des spéléothèmes actifs s'avère être une précaution à prendre. Pour cela, on utilise les équations de fractionnement isotopique à l'équilibre qui impliquent le $\delta^{18}\text{O}_c$, le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ de percolation (*drip water*), et la température à laquelle la calcite précipite à partir de l'eau, comme celles de Craig (Craig, 1965) ou de Kim et O'Neil (Kim and O'Neil, 1997). Si la concrétion étudiée n'est plus active, ce test peut-être

réalisé sur des spéléothèmes actifs voisins, que l'on considère représentatifs des conditions de précipitation de l'échantillon étudié. Si les compositions isotopiques de l'eau et du carbonate moderne permettent de calculer une température d'équilibre similaire à celle que l'on mesure au niveau de l'échantillon, alors les conditions d'équilibre isotopique sont satisfaites.

I-2-5-2 Le carbone et ses isotopes dans les spéléothèmes

Le $\delta^{13}\text{C}_c$ de la concrétion dépend du fractionnement isotopique du C entre l'eau et la calcite, et du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissout dans l'eau de percolation ($\delta^{13}\text{C}_{dw}$). Le fractionnement est peu dépendant de la température ($-0,06 \text{ ‰/°C}$ (Emrich and Vogel, 1970)). Par conséquent, si l'équilibre isotopique est respecté, les variations de la composition isotopique du carbone dans la calcite des spéléothèmes correspondent à des variations du $\delta^{13}\text{C}$ des espèces dissoutes dans l'eau de percolation ou des conditions de précipitation.

Le carbone des spéléothèmes peut provenir de trois différentes sources majeures: l'atmosphère ($\delta^{13}\text{C}_{atm} = -7 \text{ ‰}$), le sol ($-26 < \delta^{13}\text{C}_{biogénique} < -10 \text{ ‰}$), et la roche carbonatée encaissante ($\delta^{13}\text{C}_{encaissant} = -5 \text{ à } +2 \text{ ‰}$). L'eau de percolation se charge en CO_2 principalement lors de son passage dans le sol où la pression partielle de CO_2 (PCO_2) est bien plus forte que dans l'atmosphère (~ 200 fois plus). Toutefois, la pression de CO_2 atmosphérique influe sur la pression de CO_2 du sol puisque ces deux réservoirs communiquent. Cette dernière dépend également de la respiration racinaire et de la dégradation de la matière organique.

La roche encaissante étant dissoute lors du passage de l'eau d'infiltration, on peut s'attendre à ce que la calcite qui précipite dans la grotte comporte du carbone de cette origine. Dans la gamme de pH classique des environnements karstiques, le bicarbonate (HCO_3^-) est l'espèce dominante de la solution d'infiltration. Cette solution s'enrichit en bicarbonate dans le sol et la roche encaissante à l'aplomb de la cavité selon deux modèles (Hendy, 1971; Salomon and Mook, 1986) :

- le modèle en système ouvert : il y a équilibration permanente entre la solution d'infiltration et le réservoir infini de CO_2 du sol. Ceci implique que la concentration en bicarbonate augmente au fur et à mesure que l'eau dissout le calcaire et se charge en soluté. En système ouvert la composition isotopique du CO_2 du sol domine donc le $\delta^{13}\text{C}$ des espèces dissoutes ;
- le modèle en système fermé : l'eau d'infiltration est isolée du réservoir de CO_2 du sol à partir du moment où la dissolution du carbonate commence. La dissolution est donc limitée par une quantité finie de CO_2 . Dans ces conditions, la composition isotopique des espèces dissoutes dans l'eau de percolation est également influencée par la composition du carbonate encaissant.

La plupart des systèmes naturels d'infiltration en zone non-saturée karstiques fonctionnent en système plus ou moins ouvert.

La proportion de carbone provenant de la roche encaissante dans l'eau d'infiltration des systèmes karstiques que nous allons étudier peut donc d'ores et déjà être considérée comme mineure. Des études ultérieures sur les spéléothèmes d'Europe montrent que 80-90 % du C de la calcite des spéléothèmes proviennent du CO_2 du sol (Genty and Massault, 1997; Genty and Massault, 1999a; Genty et al., 2001a). Les variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ dans les stalagmites seront donc à relier à des changements dans le sol sus-jacent et donc aux conditions climatiques.

I-2-5-3 Interprétation du signal isotopique du carbone

L'interprétation des variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ peut se faire selon deux axes différents :

- 1) On peut répartir la végétation terrestre en deux grands groupes selon que leur métabolisme est dit en C3 ou en C4. Les plantes en C3 sont les plantes typiques des latitudes moyennes où l'eau est en quantité suffisante et qui sont peu tolérantes vis-à-vis du ^{13}C . Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 du sol sous un couvert végétal composé de ce type de plantes est de l'ordre de -26 à -20 ‰; les plantes C4 sont plus résistantes au stress hydrique (elles sont dominantes dans les zones arides) et intègrent plus de ^{13}C que les plantes en C3. Par conséquent, le CO_2 d'un sol sur lequel les C4 sont dominantes a un $\delta^{13}\text{C}$ plus enrichi, de l'ordre de -16 à -10 ‰. Ainsi, à proximité de la frontière géographique entre ces types de végétation, les variations du $\delta^{13}\text{C}_c$ dans le temps peuvent être interprétées en terme de déplacement de cette frontière végétale, en fonction d'une amélioration ou détérioration climatique (Bar-Matthews et al., 2003; Denniston et al., 2000a; Dorale et al., 2002; Holmgren et al., 2003).
- 2) Dans les zones suffisamment éloignées de cette frontière et où on fait l'hypothèse que les plantes en C4 sont restées en proportion mineure sur la période de temps considérée, les variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ des spéléothèmes sont interprétées en terme de densité de couvert végétal. En effet, une détérioration du climat entraînant un amoindrissement de la population végétal en surface, la composante atmosphérique du carbone dans la concrétion est plus importante (Genty et al., 2003). Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 de l'atmosphère étant de -7 ‰, soit bien plus enrichie que celui de l'atmosphère du sol, une détérioration climatique entraîne un enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_c$. C'est ainsi que seront interprétés les signaux du sud et du sud-ouest de la France auquel nous nous sommes intéressés.

Il arrive toutefois que d'autres facteurs interviennent dans la variation du $\delta^{13}\text{C}_c$, il s'agit donc de garder un œil critique face aux résultats et de prendre en compte les potentielles perturbations suivantes lorsque l'on souhaite interpréter des résultats en $\delta^{13}\text{C}_c$:

- 1) Une équilibration incomplète/complète entre l'eau et le CO_2 dans le sol. Une équilibration incomplète génère une eau dont le $\delta^{13}\text{C}$ présente une plus forte proportion de carbone atmosphérique, qui est donc plus enrichi qu'en cas d'équilibration complète. Ceci peut être lié à plusieurs facteurs, comme l'épaisseur et la maturité du sol, mais également à l'intensité, la quantité des précipitations et la densité de fissurations de la roche encaissante;
- 2) Une variation du débit des stalactites et dans une moindre mesure de la température et de la pCO_2 : il peut y avoir un fractionnement significatif entre l'émission de la goutte à l'extrémité de la stalactite et la précipitation de la calcite (Hendy, 1971; Schwarcz, 1986). Le $\delta^{13}\text{C}_c$ dans la calcite précipitée dépend en effet (un peu) de la température, de la pCO_2 mais surtout du temps écoulé depuis le début du dégazage (Dulinski and Rozanski, 1990). Plus le débit est lent et plus la calcite à l'apex de la concrétion a le temps d'y précipiter et plus elle est enrichie. Plus la température est élevée au cours des 30 premières minutes après le début de la précipitation, plus le $\delta^{13}\text{C}_c$ est enrichi. Les variations de pCO_2 et de température ont un effet moins important que celles du débit ;

- 3) L'occurrence ou non de précipitation de calcite en amont de la grotte, dans les vides et fissures où règne une $p\text{CO}_2$ faible. En effet, ceci entraîne un dégazage de CO_2 et la précipitation de calcite. On appelle ceci la précipitation primaire de calcite, *prior calcite precipitation* (PCP). Si après cet épisode, l'eau reste sursaturée, elle est enrichie lorsqu'elle arrive dans la grotte. Un moyen de détecter ce type de phénomène est de mettre en évidence une covariation de la concentration en Mg et Sr dans les concrétions (Fairchild et al., 2000) ;
- 4) Un changement de l'intensité de la dissolution de la roche carbonatée encaissante : une augmentation par exemple de la dissolution de la roche liée à un fort lessivage de l'encaissant dont le $\delta^{13}\text{C}_c$ avoisine les 0 ‰, provoquée par une forte augmentation des précipitation, entraîne un enrichissement notable du $\delta^{13}\text{C}_c$ de la calcite (Bar-Matthews et al., 2000). Ce type d'artefact peut être détecté par des analyses de l'isotopie du strontium dans la roche encaissante et au niveau de l'enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_c$ dans la concrétion.
- 5) Un changement de l'intensité du fractionnement cinétique : si l'humidité relative ou la PCO_2 diminue dans la grotte, un fractionnement cinétique peut avoir lieu. Cela a pour conséquence d'entraîner un enrichissement isotopique de la calcite par rapport à ce qu'aurait été une calcite précipitée au cours d'un fractionnement à l'équilibre. Les tests comme celui d'Hendy ou Dorale permettent d'estimer si les conditions d'équilibre sont satisfaites ou non. Il est donc important de réaliser ce test à plusieurs endroits de la concrétion, en particulier au niveau des zones d'enrichissements en isotopes lourds.

I-2-5-4 L'oxygène et ses isotopes dans spéléothèmes

Le $\delta^{18}\text{O}_c$ de la calcite des spéléothèmes déposés à l'équilibre isotopique dépend de deux facteurs :

- 1) le fractionnement isotopique de l'oxygène entre l'eau et la calcite: le fractionnement de l'oxygène est d'avantage dépendant de la température de précipitation que ne l'est le carbone. Si la calcite a précipité à l'équilibre isotopique, le gradient de $\sim -0,25$ à $-0,22$ ‰/°C (Kim and O'Neil, 1997; O'Neil et al., 1969).
- 2) le $\delta^{18}\text{O}_w$ de l'eau d'infiltration à partir de laquelle la calcite a précipité. Plusieurs études montrent que le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ de l'eau d'infiltration (drip water), est très proche de la moyenne du $\delta^{18}\text{O}_R$ (de la pluie) pondérée de la quantité d'eau associée (Genty et al., 2006; Wainer, 2004; Yonge et al., 1985).

Le $\delta^{18}\text{O}_R$ dépend lui-même de plusieurs facteurs; nous nous concentrerons sur ceux qui sont susceptibles de jouer un rôle aux latitudes des sites étudiés dans ce travail.

- **le $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ (sea water) la source d'évaporation** ; dans la zone qui nous concerne, la source d'évaporation est l'Atlantique équatorial. Lorsque l'on passe d'une période interglaciaire à glaciaire, le $\delta^{18}\text{O}_{sw}$ de l'Atlantique augmente avec le volume des calottes de glace. L'océan mondial aurait été plus riche de $\sim +1$ ‰ au DMG par rapport à l'actuel (Adkins and Schrag, 2001).
- **Les effets de latitude, d'altitude, de continentalité** : ces trois effets vont jouer dans le sens d'un appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}_R$. Ceci est principalement lié au fait que la masse d'air s'appauvrit en isotopes lourds au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de la zone source (distillation de Rayleigh, Tableau I. 2).

| effet | gradient | unité | référence |
|----------------|----------------|----------|---|
| latitude | -0,6 | ‰/°lat | Gat 2001 |
| altitude | de -0,1 à -0,6 | ‰/100m | Vogel 75, Bortolami 1979 |
| continentalité | -2,3 | ‰/1000km | à partir des données IAEA , Rozanski 1985 |
| masse | -1,75 | ‰/100mm | à partir des données IAEA, Rozanski 1993 |

Tableau I. 2 Valeurs des gradients influant sur le $\delta^{18}\text{O}_R$ de l'eau météorique

Les valeurs que l'on donne ici sont des moyennes. Le gradient en fonction de la latitude va jusqu'à -2 ‰/°lat aux hautes latitudes Antarctique. De même le gradient en fonction de l'altitude varie plutôt de -0,1 à -0,2 ‰/100m en Europe (Bortolami et al., 1979). La valeur du gradient de continentalité a été calculée entre les stations de Londres et Vienne à partir des données IAEA publiées par Rozanski (Rozanski, 1985).

- **Les changements de sources d'évaporation et de trajectoires des masses d'air :** Selon les extensions des zones de banquises, les fronts climatiques majeurs (ITCZ, front polaire...) peuvent être amenés à se déplacer. Ceci peut avoir pour conséquence de déplacer les cellules dépressionnaires et anticycloniques, impliquant des changements de direction des vents et éventuellement des changements de la source d'évaporation des précipitations météoriques sur un site donné (selon si la source d'évaporation est l'Atlantique où la Méditerranée, par exemple) ; ceci peut également provoquer un rallongement, un raccourcissement ou un changement de la trajectoire des masses d'air qui influera sur la valeur du $\delta^{18}\text{O}_R$ de l'eau météorique.
- **L'effet de masse :** Certaines études tendent à prouver que le $\delta^{18}\text{O}_R$ de l'eau météorique est inversement proportionnel à la quantité de pluie (Bar-Matthews et al., 2003; Rozanski et al., 1993). L'effet de masse est extrêmement variable selon le site étudié : à partir des données modernes IAEA mondiales publiées par Rozanski en 1993, on calcule un gradient « global » de $-1,75 \pm 0,75$ ‰/100mm de pluie. Le gradient obtenu à partir des mesures entre 2000 et 2002 au niveau de la grotte de Soreq en Israël est de -0,5 ‰/100mm de pluie (pondéré). Les données des stations IAEA-GNIP en France Brest (48,36°N, 4,57°W, 80 masl, 1996-2000), Orléans (47,9°N, 1,9°E, 109 masl ; 96-2000) et Thonon-les-bains (46,22°N, 6,28°E ; 385 masl; 1963-2002) donnent respectivement les gradients suivants -0,45, +0,54 et +0,16 ‰/100mm pour les moyennes annuelles par années hydrologiques pondérées de la quantité d'eau ($0,005 < R^2 < 0,6$). La corrélation entre le $\delta^{18}\text{O}_R$ et la quantité de précipitation est faible ; ceci est peut-être lié au fait que l'influence océanique si près des côtes, est très forte et perturbe ce gradient.
- **la température de surface** à laquelle la précipitation météorique a lieu : à l'actuel, elle est évaluée à 0,58 ‰/°C (Rozanski et al., 1993) pour les latitudes moyennes. En France, le réseau de GNIP de l'IAEA met à disposition deux chroniques avec des données mensuelles de $\delta^{18}\text{O}_R$ de l'eau météorique et de température de l'air : celle de Thonon-les-bains entre 1963 et 1997 qui permet de calculer un gradient de 0,37 ‰/°C ($R^2 = 0,53$) et celle de Brest 1996-2000 permettant de calculer un gradient de 0,20 ‰/°C ($R^2 = 0,2$). Cette relation est observée à l'échelle saisonnière sur des sites proches de la grotte de Villars à $\sim 0,3$ ‰/°C (0,24 ‰/°C).

I-2-5-5 Interprétation du signal isotopique de l'oxygène

Dans la mesure où de nombreux facteurs influent sur le $\delta^{18}\text{O}_c$, l'interprétation des variations de ce proxy va être différente selon le facteur dominant au site d'étude. Certaines zones, de part leur localisation géographique à des carrefours d'influences climatiques sont susceptibles de subir des changements de sources d'évaporation de leur eau météorique. Si la signature des sources est bien distinctes, les variations de $\delta^{18}\text{O}_c$ peuvent être interprétées en terme de passage d'une source d'évaporation à une autre. C'est ce qui a été fait pour les concrétions de la grotte du Lazaret, située à Nice, au bord de la Méditerranée (Rousseau et al., 2005) ou de Tasmanie (Treble et al., 2005).

En Israël, les variations $\delta^{18}\text{O}_c$ de la grotte de Soreq sont interprétées comme étant principalement liées aux changements d'intensité de la pluviométrie. Ceci a été démontré grâce au synchronisme entre les épisodes de faible $\delta^{18}\text{O}_c$ et les occurrences de sapropèles en Méditerranée orientale, mais également en relation avec l'augmentation de l'intensité du lessivage ($\delta^{13}\text{C}_c$ enrichi, rapport d'activités ($^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$) des concrétions similaires à celui de l'encaissant). Les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ des grottes chinoises (Dongge et Hulu) sont interprétés en terme d'intensité des effets de masse et de continentalité (Yuan et al., 2004) mais également de changement de source d'évaporation dominante (Cheng et al., 2006; Wang et al., 2001) : en effet, l'intensité relative de la mousson d'été (ayant une source d'évaporation distale et étant par conséquent fortement dépendante des effets de masse et de continentalité) par rapport à la mousson d'hiver (dont la source est proximale et qui est donc plus enrichie en isotopes lourds) influe sur la composition isotopique de la pluie.

A haute altitude (2500 m), le $\delta^{18}\text{O}_c$ des spéléothèmes alpins pour les variations de premier ordre comme le sont les transitions G/IG ou stade/ interstade sont liés au fait que l'eau d'infiltration provient soit directement des précipitations ou soit de la fonte du glacier voisins ou sus-jacent (très appauvris)(Holzkämper et al., 2004; Spötl et al., 2002). Les variations de moindre ampleur ayant lieu pendant des périodes de stabilité du volume du glacier seraient plutôt le reflet de changement de températures. En dessous de 2000 m, les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ des stalagmites des Alpes autrichiennes et italiennes semblent être dominées par l'évolution de la température de l'air.

I-2-6 Une chronologie absolue

Les archives paléoclimatiques présentent souvent l'inconvénient d'être datées de façon indirecte (pour les périodes antérieures à 40 ka, limites du ^{14}C) par comparaison avec les enregistrements des glaces polaires (dont la chronologie est elle-même modélisée), ou imprécisément grâce à de rares marqueurs comme les niveaux de téphra pour points d'ancrages, au-delà de la limite des datations par carbone 14. Le comptage de varves ou de lamines autorise une datation relativement fiable dans les carottes marines et lacustres ainsi que dans les carottes de glaces. Cette chronologie peut néanmoins être perturbée par des phénomènes comme la bioturbation, les hiatus, les turbidites... De plus, plus on remonte dans le temps, plus la distinction des lamines est difficile; ce qui conduit assez rapidement à une forte incertitude sur l'âge (de l'ordre de l'année jusqu'à ~3 ka d'erreur à 60 ka (Svensson et al., 2008)). Jusqu'à 40 ka, les datations ^{14}C permettent de contraindre relativement bien les chronologies des archives paléoclimatiques marines et lacustres. Au-delà de cette limite, les modèles basés sur les paramètres physiques des calottes ou sur des hypothèses de taux de dépôt donnent accès à un modèle d'âge approximatif pour les enregistrements glaciologiques et lacustre. La calibration orbitale et les datations U-Th des terrasses coralliennes permettent

un calage des enregistrements marins. Le $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ et le CH_4 des enregistrements glaciologiques permettent un calage des enregistrements des hautes latitudes Nord et Sud, entre elles.

Un des rares enregistrements continentaux à être bien daté sur une longue échelle de temps (133 ka) est celui du Lago grande di Monticchio, dans le sud de l'Italie (Brauer et al., 2000; Brauer et al., 2007). Son enregistrement pollinique est daté par comptage de varves et reconnaissances de niveaux de téphra.

Les spéléothèmes présentent l'avantage de pouvoir être daté directement. Plusieurs techniques existent, nous évoquerons ici les principales.

Le comptage de lamines

Pour les échantillons où les lamines sont annuelles et bien marquées, le comptage de lamines à partir d'un repère (sommet actif, date ^{14}C ...) est le mode de datation le plus précis. Il s'agit juste de se méfier des éventuelles cessations de croissance.

Les datations carbone 14 (^{14}C)

Elles permettent de donner un âge relativement précis pour les concrétions récentes (<10 ka, au cours de l'Holocène où la proportion de carbone mort ne change pas beaucoup). Ce type de mesure, anciennement réalisé par comptage α , est désormais réalisé par AMS (accelerator mass spectrometry). La valeur mesurée nécessite d'être corrigée de la proportion de carbone mort et des variations du ^{14}C atmosphérique (Genty et al., 1998; Genty and Massault, 1999b; Genty et al., 1999). La connaissance de la variation de cette proportion de carbone mort conditionne l'incertitude sur les âges ^{14}C .

Les déséquilibres dans les séries de l'uranium.

Ce sont les plus utilisés pour dater les spéléothèmes. La méthode dont nous nous sommes servi et dont on se sert désormais quasiment en routine, est la méthode **U-Th** (^{234}U - ^{230}Th). Les mesures auparavant réalisées par comptage α sont désormais faites par TIMS (thermal ionisation mass spectrometer) ou MC-ICP-MS (multi-collection inductively coupled plasma mass spectrometry). Cette méthode est abordée en détails dans le paragraphe suivant.

D'autres déséquilibres de la même chaîne peuvent être utilisés. C'est le cas des méthodes suivantes :

- **^{226}Ra -U** : on sait en effet extraire correctement le Ra depuis quelques années. Cette méthode permet de dater jusqu'à 400 ka mais sa mesure est délicate car le Ra s'ionise avec difficulté et les calculs d'âge sont plus complexes. Mise en parallèle avec des mesures d'U-Th, cette méthode peut permettre la mise en évidence d'une ouverture du système géochronologique (Ghaleb et al., 2004; Pons-Branchu et al., 2005). Il ne faut pas confondre cette technique où le Ra est authigène et provient de la chaîne de désintégration de l'uranium 238 *in situ* (Figure I. 3) avec la technique de datation par **excès de Ra**, qui consiste à mesurer la désintégration du ^{226}Ra incorporé dans la calcite au moment de sa précipitation. Cette dernière permet de dater des objets de moins de 8 ka (Condomines et al., 1999).

- **^{234}U - ^{238}U** : Cette méthode permet de dater des objets qui peuvent être anciens (>1million d'années) mais nécessite que l'on connaisse la valeur initiale de ce rapport qui peut-être variable dans le temps pour une même concrétion.

- **Pb-U** est également une technique en cours de mise au point pour la datation des spéléothèmes plus anciens que 500 ka.

Comme les autres archives, les spéléothèmes recèlent également un certains nombre de marqueurs pouvant fournir des indications chronologiques, comme les inversions magnétiques (Rousseau et al., non publié) et les signatures d'éruption volcanique (Frappier, 2006).

I-2-6-1 Principe de la méthode de datation ^{234}U - ^{230}Th

Cette méthode utilise les déséquilibres au sein de la chaîne de désintégration de l' ^{238}U (Figure I. 3). Le cas optimal pour l'application de cette méthode est le dépôt de l'élément père en absence total de fils dans l'objet à dater. Le rapport fils/père augmente progressivement avec le temps jusqu'à atteindre la valeur de 1, signifiant que le système a atteint l'équilibre séculaire (Figure I. 4). Ce dernier est atteint en 500 ka ce qui permet de dater les objets jusqu'à 500 ka (Li et al., 1989).

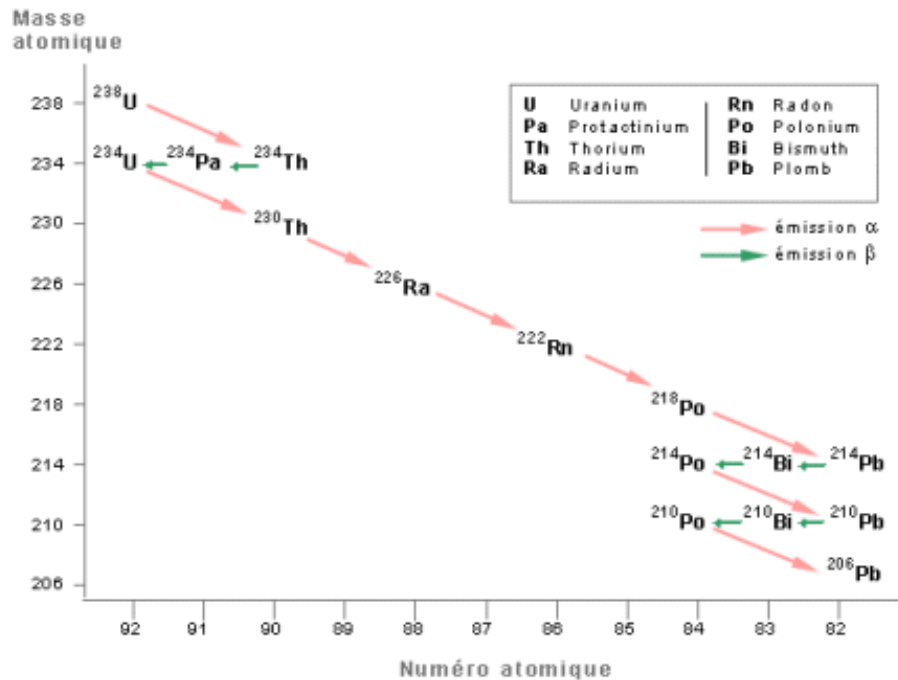


Figure I. 3 Chaîne de désintégration de l'Uranium 238 (extrait de (Pons- Branchu, 2001))

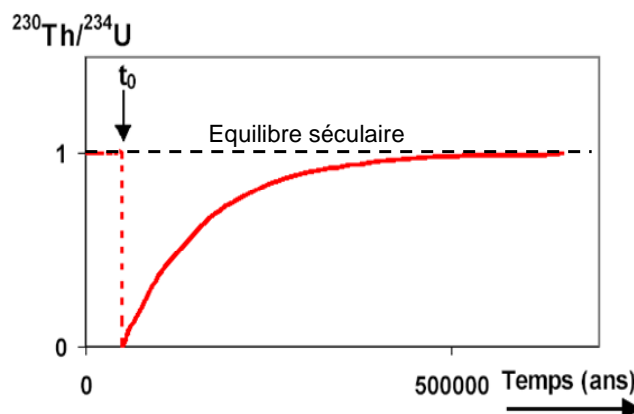
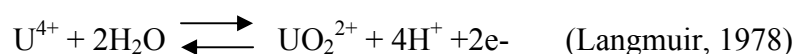


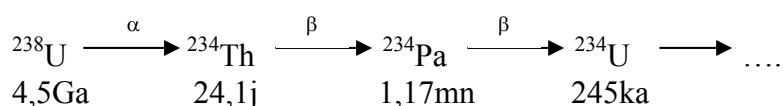
Figure I. 4 Evolution du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) dans le temps (extrait de (Pons- Branchu, 2001))

La méthode ^{234}U - ^{230}Th est adaptée aux spéléothèmes dans la mesure où ceux-ci précipitent à partir d'une eau de percolation ayant traversé un sol et une roche mère carbonatée dans lesquelles elle s'est chargée en U. Le thorium (un seul état d'oxydation +IV)

est très peu soluble dans les eaux naturelles ; on ne le retrouve donc pas dans les concrétions calcitiques propres, dénuées de particules détritiques. L'uranium présente trois états d'oxydation +IV, +V et +VI. A l'état +IV, l'uranium est très peu soluble. Cependant dans les milieux oxydants, l'uranium passe à l'état +VI et devient soluble sous forme uranyle :



Pendant la percolation, l'eau acide dissout le carbonate et oxyde l'uranium qu'il comporte. Dans un tel milieu carbonaté, l'uranium aura tendance à circuler sous forme d'uranyle-carbonate (UO_2CO_3). La concentration en U des eaux de percolation dépend de la nature des milieux traversés ainsi que des conditions pH, redox et de température. Elle augmente avec la concentration en HCO_3^- (Mangini et al., 1979). Les eaux souterraines comportent d'ordinaire de 0,1 à 3 ng/g d'uranium (Schwarcz, 1986). Ainsi, cet uranium précipite avec la calcite dans les spéléothèmes, en absence de Th. La concentration en U des spéléothèmes varie de 0,01 à plusieurs centaines de $\mu\text{g/g}$ (Schwarcz, 1986). D'une manière générale, les eaux naturelles sont enrichies en isotope ^{234}U . Par conséquent, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ des spéléothèmes est généralement supérieur à 1. Ceci s'explique principalement par l'effet de recul :



Lors de la désintégration α de l' ^{238}U en ^{234}Th , l'émission de l' ^4_2He entraîne le recul du ^{234}Th qui, peut être expulsé hors de la roche mère carbonatée dans l'eau porale. Compte tenu de la courte période du Pa (1,17 mn), le ^{234}Th se désintègre rapidement en ^{234}U dont la période de demi-vie est suffisamment longue pour être mesurable. Il se peut aussi, que le ^{234}Th atteigne simplement la périphérie du grain. Lorsque le stade ^{234}U est atteint, il peut aisément passer en solution au passage d'un fluide oxydant.

I-2-6-2 Conditions de validité

Les conditions nécessaires à l'application de la méthode sont :

- une évolution en système clos :
- un dépôt de l'U et en absence de ^{230}Th initial au moment de la fermeture du système.

En cas de non respect de ces conditions, l'âge mesuré peut être trop jeune ou trop vieux par rapport à l'âge réel de dépôt de la calcite. Nous allons détailler ces éventualités.

➤ Ouverture du système

Une ouverture du système U-Th impliquerait un départ ou un apport d'U (très mobile) ou un apport de Th adsorbé sur de particules détritiques. Il est assez rare qu'il y ait des ouvertures du système U-Th dans le cadre des spéléothèmes. Il semble que cela puisse arriver en dessous des discontinuités (Lundberg and Ford, 1994). Néanmoins, une fois la zone destinée à la datation, recouverte de calcite ultérieure, il est peu probable que des fluides oxydant aient pu circuler dans la dite zone à dater et aient oxydé l'U (ce qui est le plus probable), le rendant mobile et l'entraînant, créant un déficit d'U à cet endroit de la concrétion. Dans ce cas, l'âge mesuré serait trop vieux par rapport à l'âge vrai. A l'inverse, un apport d'U impliquerait que l'âge mesuré soit trop jeune.

Une autre hypothèse serait que ces fluides déposent de l'U ou du Th qu'ils transportaient jusqu'alors, probablement adsorbés aux particules détritiques (pour le Th). Dans ce cas, on

mesurerait un âge trop vieux associé à une zone riche en particule détritique, ce qui est en général visible.

➤ Dépôt de ^{230}Th originel au moment de la fermeture du système

Comme nous l'avons vu plus haut, en domaine karstique, le Th, peu soluble, est transporté adsorbé sur les particules organiques ou argileuse via l'eau d'infiltration ou par le biais des rivières souterraines, dans le cas du plancher. On détecte la présence de ^{230}Th originel grâce à la mesure du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Le ^{232}Th ne provenant pas de la chaîne de désintégration du ^{238}U , une forte teneur en cet isotope (rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) faible) implique une participation importante de la composante détritique dans l'échantillon. Cette composante peut contenir du ^{230}Th non-authigène susceptible de vieillir l'âge mesuré.

Dans le cas où le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est faible (inférieur à 20 ou à 100 selon l'âge de l'échantillon et le laboratoire), une correction de la composante détritique peut être réalisée. En mesurant le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'échantillon de calcite et en faisant une hypothèse sur la valeur de ce rapport dans la phase détritique, on peut soustraire le ^{230}Th en excès (de la phase détritique, non authigène), et donc corriger l'âge. Il existe une grande variété de valeurs de rapports d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du détritique utilisées dans la littérature : 1 (Causse and Vincent, 1989); 1,7 ; (Kaufman et al., 1996; Perrette et al., 2008) ; 0,6 (Genty et al., 2003); 0,8 (Edwards et al., 1987).

I-2-7 Les autres proxies

En plus de la pétrographie et des isotopes stables, il existe d'autres analyses qui peuvent être réalisées sur les spéléothèmes. Effectuer une étude multi-proxies sur un échantillon permet de croiser les résultats et par conséquent de renforcer certaines hypothèses ou d'en formuler des nouvelles. Nous présentons dans ce paragraphe les autres proxies dont nous nous sommes servis.

I-2-7-1 La composition chimique de la calcite

Nous donnons ici des indications sur les sources, les comportements et les facteurs de contrôle sur la concentration des éléments en traces et ultra-traces dans les concrétions, en nous focalisant préférentiellement sur les éléments que nous avons étudiés et dans les contextes auxquels nous nous sommes intéressés, c'est-à-dire des sites dont la roche encaissante est composée de calcaire (CaCO_3) en l'absence de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et dont les concrétions sont composées de calcite et non d'aragonite. Nous rappelons ici que dans la littérature, il existe une grande diversité d'interprétations de la variation des concentrations des éléments, car elle dépend des particularités de chaque site (roche encaissante, hydrologie, végétation, degré d'aridité...).

On qualifie un élément comme étant « mineur » si sa concentration massique est de 1 à 0,1 %, comme étant « en traces » si sa composition est inférieure à 0,1 %, comme étant « en ultra-traces » si sa concentration est de l'ordre du ppm ($\mu\text{g/g}$) (Christian, 1994).

On donne en général la composition chimique soit en concentration par rapport à la masse de l'échantillon ppm, $\mu\text{g/g}$ ou pourcentage massique. Comme les mesures sont

effectuées par rapport à une quantité donnée de Ca, on les exprime également en rapport Tr/Ca en (mmol/mol) où « Tr » indique l'élément en traces (ou mineur ou ultra-traces) concerné.

La minéralisation de l'eau s'effectue au cours de son parcours à travers l'atmosphère, le sol et la roche encaissante.

Les deux éléments les plus étudiés sont le magnésium (Mg) et le strontium (Sr) car ce sont en général ceux qui ont les concentrations les plus élevées.

La concentration en **magnésium** dans les spéléothèmes dépend de la concentration en magnésium dans l'eau de percolation ($[Mg]_{dw}$) et de la température.

Le coefficient de partage du magnésium $D_{Mg} = (Mg/Ca)_c / (Mg/Ca)_{dw}$ diminue avec la température : $D_{Mg} = 0,031 \pm 0,004$ à 25°C et $0,019 \pm 0,003$ à 15°C (Gascoyne, 1983; Huang and Fairchild, 2001). Cette thermodépendance n'est toutefois pas utilisable comme paléothermomètre car la ($[Mg]_{dw}$) peut être variable dans le temps.

La variation de la ($[Mg]_{dw}$) peut s'expliquer par quatre mécanismes :

- 1- La dissolution de la calcite est plus rapide que celle de la dolomite : une augmentation du temps de résidence de l'eau dans l'épikarst en période sèche, implique une augmentation de la dissolution de la dolomite et donc une augmentation de la concentration du Mg dans les eaux de percolation.
- 2- Le phénomène de *prior calcite precipitation* (PCP) correspond à une précipitation de calcite dans les vides et fissures en amont du spéléothème, due à un dégazage de CO₂ dans l'épikarst ou sur le plafond de la grotte. Ceci donne lieu à un enrichissement de l'eau de percolation en Mg car son coefficient de partage est inférieur à 1 (Morse and Bender, 1990). Ce phénomène a donc le même impact pour tous les éléments dont le coefficient de partage est inférieur à 1 comme le Sr et le Ba, par exemple.
- 3- La dissolution incongruente de la dolomite au sein de laquelle le Ca est libéré préférentiellement des surfaces fraîches de dolomite. Si le temps de contact entre la solution et la dolomite augmente, alors la proportion de magnésium augmente dans la solution de percolation.
- 4- Le lessivage sélectif du Mg (et du Sr) si une source non carbonatée avec excès de Mg (et de Sr) est facilement lessivable et que la solution de percolation la traverse.

La concentration du **strontium** (Sr) dans la calcite dépend surtout de la composition de l'eau de percolation, ainsi que du taux de croissance mais elle est indépendante de la température (Lea and Spero, 1994; Lorens, 1981; McGillen and Fairchild, 2005; Morse and Bender, 1990). Le D_{Sr} étant inférieur à 1 ($D_{Sr} = 0,057-0,078$ (Huang and Fairchild, 2001), l'occurrence d'un phénomène de PCP contribue à un enrichissement en Sr de la solution de percolation. On définit d'ailleurs la covariance entre Mg/Ca et Sr/Ca comme étant un indicateur de ce phénomène (Fairchild et al., 2000). Une fraction du Sr des spéléothèmes peut également se trouver dans les interstices entre les cristaux. Par conséquent une diminution du rapport Sr/Ca peut être le résultat d'une compétition entre les espèces ioniques (Finch et al., 2003).

Quelques études ont intégré le **barium** dans leurs analyses. On note souvent une covariation avec le Mg et le Sr, en cas de PCP car son coefficient de partage D_{Ba} est également inférieur à 1. Ce dernier est indépendant de la température (Lea and Spero, 1994) mais sa concentration serait tributaire du taux de croissance de la concrétion (Treble et al., 2003). Selon une autre étude, le Ba montrerait une forte anticorrélation avec le ¹³C

impliquant un lien avec la productivité du sol et la densité du couvert végétal (Hellstrom and McCulloch, 2000).

La concentration de **l'uranium** covarie avec celle du phosphate : ceci est probablement lié au fait que les ions uranyle ont des affinités avec les phosphates (Treble et al., 2003). Le P provient de la dégradation de la végétation. Une augmentation de précipitation entraînerait une augmentation de la concentration de P dans le spéléothème dans la mesure où cela permettrait d'entraîner les ions P rapidement avant qu'ils ne se minéralisent dans le sol. Toutefois, le comportement de l'U qui provient surtout de la roche encaissante, est lié aux conditions redox du système : en effet, l'U est mobile en conditions oxydantes. Si l'activité biopédologique du sol est telle que le fluide s'infiltrant dans la roche encaissante n'est plus assez oxydant, la concentration en U dans la stalagmite va diminuer.

L'augmentation de concentration du **Manganèse** dans les spéléothèmes serait liée à une augmentation du lessivage des sols en période humide. Cette augmentation est observée à l'échelle saisonnière, synchrone avec l'augmentation matière organique dans les lamines (Richter et al., 2004).

L'augmentation de concentration de **sodium** dans les spéléothèmes n'est pas dépendante de la concentration en sodium dans la solution de percolation (Huang and Fairchild, 2001). Selon les études réalisées, [Na] dépendrait du taux de croissance (Treble et al., 2003). Elle pourrait également dépendre de la concentration d'impuretés (produit d'altération des feldspaths sodiques).

Les colloïdes organiques (Borsato et al., 2007) et la matière détritique (Borsato et al., 2007; Kaufman et al., 1998) semblent être les principaux porteurs des ions **Al, Zn et Fe**.

A notre connaissance, aucune étude sur la concentration du **K ou en Ti** dans les concrétions n'a été réalisée.

I-2-7-2 La luminescence organique de la calcite

La luminescence des spéléothèmes permet une approche rapide et non destructive pour déterminer les caractéristiques de la matière organique incorporée dans la calcite et sa quantité relative.

La matière organique dans les spéléothèmes peut avoir plusieurs sources: la végétation, le sol, la roche encaissante, mais elle peut de surcroît être apportée sur la concrétion par les mouvements d'air, les rivières ou les animaux venant de l'extérieur (Blyth et al., 2008). La plupart des spéléothèmes étudiés en vue de reconstructions paléo-environnementales sont localisés dans des zones, éloignées des entrées des grottes. Par conséquent, en général la matière organique analysée par luminescence arrive via l'eau de percolation et provient du lessivage du sol sus-jacent. Selon des études sur la détection du pic de ^{14}C des bombes nucléaires, la matière organique mettrait de 1 à plus de 10 ans pour passer de la surface aux spéléothèmes (Genty et al., 1998). Les composés organiques se trouvent entre les cristaux ou dans les pores de la structure cristalline ; ils peuvent également être adsorbés aux cristaux (Ramseyer et al., 1997).

Cette méthode est basée sur l'émission lumineuse émise par le retour d'un photon à son niveau d'énergie habituel après avoir été excité par une source UV. Si l'émission est

uniquement simultanée à l'excitation, on parle de fluorescence tandis qu'on l'appelle « phosphorescence » si l'émission est retardée, en général de quelques secondes à quelques minutes (Shopov, 2004). Nous nous concentrerons ici sur la fluorescence. Trois paramètres de la fluorescence organique sont mesurables : l'intensité relative, la longueur d'onde d'émission (λ_{em}) et la longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}). Les longueurs d'onde d'émission et d'excitation sont propres à une molécule, ce qui permet de caractériser les différents types de matière organique. Les acides fulviques correspondent à des molécules de matière organique plus dégradées que les acides humiques (Guggenberger and Zech, 1994). Ces derniers sont composés de chaînes aromatiques longues et donc comportent un nombre important de liaisons doubles ou triples dont les électrons sont facilement excitables. Les longueurs d'ondes élevées correspondent à de la matière organique dont la proportion d'acides humiques par rapport aux acides fulviques est importante. Une augmentation de la longueur d'onde signifie donc que la matière organique arrivant dans la calcite est plus « fraîche », moins dégradée. Ceci peut être interprété de deux façons (Bolton, 2004; McGarry and Baker, 2000; Miano and Senesi, 1992) :

- soit la connexion entre la cavité et le sol est « meilleure », c'est-à-dire que le passage de l'un à l'autre est plus rapide ;
- soit les conditions nécessaires à une bonne humification (température chaude et forte précipitation) en surface, ne sont plus réunies, indiquant que l'on entre dans une période plus sèche et plus froide.

L'intensité relative de la luminescence reflète *a priori* la quantité relative de matière organique. Ces fluctuations peuvent être saisonnières avec des flux annuels de matériel organique et donc fluorescent. En Europe, il a été mis en évidence que l'eau d'infiltration est plus riche en matière organique pendant l'automne et l'hiver. Les lamines dont l'intensité de luminescence est la plus élevée correspondent donc aux lamines sombres et compactes qui se forment pendant l'automne et l'hiver (Genty et al., 1997). Ceci serait en particulier dû au fait que la chute des feuilles met à disposition plus de matière organique dans le sol d'une part, et que d'autre part, l'évapotranspiration diminuant, l'infiltration vers la grotte augmente ce qui permet de lessiver plus efficacement le sol sus-jacent (Genty et al., 1997). Toutefois, l'interprétation de l'intensité de la luminescence dans les spéléothèmes peut être biaisée par les variations de porosité de la calcite. En effet, plus la calcite est poreuse plus sa capacité à réfléchir un rayonnement est importante. Des études préalables ont mis en évidence une forte corrélation entre la porosité mesurée en niveau de gris et l'intensité de la fluorescence (Genty et al., 1997). L'occurrence de cassures ou de plans de clivage bien marqués implique également des perturbations du réfléchissement et donc de l'intensité mesurée. Il se peut aussi que les changements du taux de croissance influent sur ce paramètre : un ralentissement du taux croissance peut entraîner une augmentation de la concentration relative de la matière organique, ce qui ne signifie pas que l'écoulement a augmenté ou que d'avantage de matière organique est disponible dans le sol sus-jacent. Il s'agit donc de considérer ce paramètre avec précautions.

Pour ces raisons, la longueur d'onde d'émission qui caractérise la matière organique est le proxy de luminescence le plus fiable. Nous nous focaliserons donc sur celui-ci.

I-2-7-3 La composition isotopique des inclusions fluides

Lors de leur croissance les concrétions peuvent piéger dans des petites cavités de l'eau de percolation à partir de laquelle elles ont précipité. Il en existe deux types. Les micro-inclusions fluides dont la taille est de l'ordre du micron (Kendall and Broughton, 1978) et les

macro-inclusions fluides, visibles à l'œil nu qui mesurent quelques millimètres mais qui sont beaucoup plus rares (Genty et al., 2002). Si l'on parvient à **mesurer le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ (dw=drip water, eau de percolation) de ces inclusions fluides en plus du $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$, on est en mesure de pouvoir calculer la température à laquelle la calcite avoisinante a précipité grâce aux équations de fractionnement isotopique**. La température de la grotte étant stable et correspondant à la moyenne de la température annuelle en surface (Wigley and Brown, 1976), on obtient un paramètre climatique important. Parvenir à mesurer la composition des inclusions fluides est donc un enjeu paléoclimatique majeur. Il existe plusieurs équations de fractionnement isotopique, à titre d'exemple, nous donnons ici celle de Craig (1965) :

$$T (^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{c}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) + 0,13 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{c}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{c}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) \text{ (Craig, 1965)}$$

Dans cette formule, $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ est exprimé en ‰ PDB et $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ est exprimé en ‰ SMOW. Plusieurs techniques ont été expérimentées afin d'extraire l'eau :

- 1) la décrépitation thermique (Matthews et al., 2000; Yonge et al., 1985) consiste à chauffer l'échantillon à 850-900°C ; ceci brise le réseau cristallin et permet de libérer l'eau des inclusions fluides (IF). Toutefois, les mesures des IF récentes donnent des valeurs trop appauvries par rapport à l'eau de percolation moderne (drip water). Ceci est manifestement lié au fait que cette technique ne permet pas de récupérer l'intégralité du contenu de l'IF et que des molécules d'eau restent sur les parois cristallines, liées aux brisures de calcite (Dennis et al., 2001; Yonge et al., 1985). Depuis, des études ont permis la mesure d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ des IF cohérent avec celui du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ moderne, par simple chauffe jusqu'à 550°C et en nettoyant la ligne d'extraction (Verheyden et al., 2008).
- 2) le broyage suivi d'une chauffe pendant 60 mn à 150°C de l'échantillon broyé (Dennis et al., 2001; Schwarcz et al., 1976; Vonhof et al., 2006). Cette chauffe permettrait de récupérer l'intégralité de l'eau.

Pendant longtemps, seul le δD des inclusions fluides (IF) était mesuré car une quantité d'eau moindre est nécessaire pour la mesure par rapport au $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$. Par ailleurs, on a longtemps cru que l'échange entre le fluide et les parois de l'inclusion était possible et que par conséquent le signal en $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ n'était pas préservé (Schwarcz et al., 1976). On déduisait ensuite le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ de l'eau de percolation grâce à la droite météorique locale. Pour cette méthode, on fait l'hypothèse que la droite météorique actuelle était valable dans le passé. Récemment, des mesures du δD et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ d'IF holocènes, réalisées avec cette seconde méthode, ont fourni des compositions isotopiques cohérentes avec la droite météorique et avec l'eau de percolation moderne (Dennis et al., 2001; Van Breukelen et al., 2008) attestant de la préservation du signal de la $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ dans le temps.. Les auteurs recommandent d'appliquer cette méthode en chauffant la cellule de broyage et de minimiser les surfaces sur lesquelles l'eau pourrait s'adsorber.

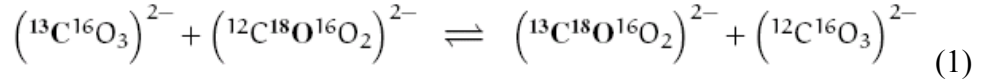
Ce proxy est un complément important du $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$, dans la mesure où il permet une avancée décisive dans son interprétation, mais il est nécessaire que la précipitation se soit déroulée à l'équilibre isotopique.

I-2-7-4 Le Δ_{47} de la calcite

Dans la calcite, le groupe CO_3^{2-} peut être composé de trois isotopologues dans lesquels les isotopes les plus lourds peuvent se substituer aux plus légers :

- l'isotopologue non substitué : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$;
- le simplement substitué: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-}$ ou $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$;
- le doublement substitué: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$;

La réaction d'échange des isotopes ci-dessous possède une constante d'équilibre supérieure à 1 et qui diminue avec la température (Schauble et al., 2006).



Lorsqu'on attaque à l'acide phosphorique un échantillon de calcite, on obtient donc du CO_2 de masse 44, 45, 46, 47. La mesure de la « concentration » de la masse 47 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) par rapport à une distribution des masses aléatoires permet donc **quantifier la température de précipitation, indépendamment du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$** . Pour ces calculs de températures, on a défini la variable Δ_{47} comme suit :

$$\Delta_{47} = \left[\left(\frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{45}}{R_{45}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{46}}{R_{46}^*} - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (2)$$

Dans cette formule, les R_{45} , R_{46} , R_{47} correspondent aux rapports d'abondance entre les masses 45/44, 46/44, 47/44 dans le CO_2 résultant de l'attaque acide de l'échantillon de calcite et les R_{45}^* , R_{46}^* , R_{47}^* , à ces mêmes rapports mais pour une répartition aléatoire des isotopes dans le CO_2 (Affek and Eiler, 2006; Eiler and Schauble, 2004). Dans la mesure où l'équilibre de la formule (1) n'est atteint qu'en cas de cristallisation et demeure identique dans le temps en absence de phénomène de recristallisation diagénétique, l'équation suivante permet de calculer une température de précipitation de la calcite (Ghosh et al., 2006) :

$$\Delta_{47} = 0,0592 \times 10^6 \times T^{-2} - 0,02 \quad (3)$$

Le principal obstacle est de mesurer l'abondance du CO_3^{2-} doublement substitué car le fractionnement entre $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ et $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ est mal connu. A l'heure actuelle, on utilise une calibration réalisée sur des carbonates synthétiques à des températures connues selon le protocole de (Kim and O'Neil, 1997). A l'heure actuelle, un seul laboratoire réalise ces analyses : Caltech, Californie.

Chapitre II

Description des sites d'échantillonnage

Dans cette thèse, nous réunissons l'étude de quatre spéléothèmes provenant de grottes et régions distinctes. Ceci nous permet de réaliser des comparaisons à trois échelles spatiales différentes (grotte, département, région géographique), et de porter notre intérêt sur les différents facteurs qui peuvent avoir joué à ces trois différents niveaux. Lorsque cela a été possible, la comparaison avec des spéléothèmes contemporains provenant de la même grotte nous a permis de tester la cohérence de notre signal et sa reproductibilité d'un échantillon à un autre. La comparaison avec un autre site de la même zone géographique, nous permet de tester la variation du signal au niveau local. Enfin, mettre face à face des échantillons du sud-ouest et du sud de la France, nous donne accès aux similitudes et différences des enregistrements au niveau régional. Il s'agit néanmoins de garder à l'esprit la singularité de chaque système karstique.

Dans cette optique, nous avons travaillé sur plusieurs échantillons issus de la grotte de Villars (Figures II.1 et II.2) dont le suivi régulier depuis 1996 permet de mieux comprendre le fonctionnement de ce système karstique et par conséquent de contribuer à une meilleure interprétation des variations isotopiques passées. Un enregistrement contemporain provenant de la grotte de Maxange à quelques 80 km au Sud, nous a permis d'effectuer une comparaison au niveau local, et de tester les différences de réponse des signaux pour une période donnée à l'échelle du département de la Dordogne. La grotte Chauvet (Ardèche, 450 km ESE de Villars) présentait l'intérêt, comme le site de Villars, d'être suivie depuis plusieurs années et possédait par ailleurs un plancher stalagmitique que des datations préalables situaient dans notre période d'étude (Genty et al, non publié). L'incorporer dans notre travail, nous a offert l'opportunité d'élargir à un niveau régional cette réflexion et de compléter l'enregistrement climatique (Figure II. 1 et II.2).

Il est évident que pour renforcer d'avantage la crédibilité de nos résultats, nous aurions pu multiplier les acquisitions d'échantillons dans chacun des sites étudiés. Cependant, les spécimen se prêtant à notre recherche (morphologie, tentative d'être les plus près possible des conditions d'équilibre, potentiellement « échantillonnable ») sont peu nombreux, et il va de soit que l'on ne peut, d'un point de vu éthique, piller un site sous prétexte scientifique. La quasi intégralité des analyses étant destructives, ce serait une amputation grave et irréversible au patrimoine. Nous privilégions donc les stalagmites trouvées cassées et situées dans les réseaux non touristiques.

Il est également important de rappeler que lors de l'échantillonnage, la seule contrainte que l'on puisse avoir sur l'âge de la concrétion collectée est que, si son sommet est humide, elle est active et la calcite sommitale est actuelle. D'un point de vue morphologique, une stalagmite de la dernière période glaciaire peut être exactement identique à une stalagmite holocène. Voici pourquoi il est difficile de collecter des spécimen du même intervalle de temps, dans la mesure où seules les datations radiométriques permettent d'établir la période de croissance, a posteriori.

Dans ce chapitre, nous nous appliquerons à donner les caractéristiques des sites étudiés ainsi que celles des lieux d'échantillonnage. Les échantillons ne seront décrits ici que sommairement, dans la mesure où leur pétrographie sera détaillée parallèlement aux résultats présentés dans le chapitre IV.

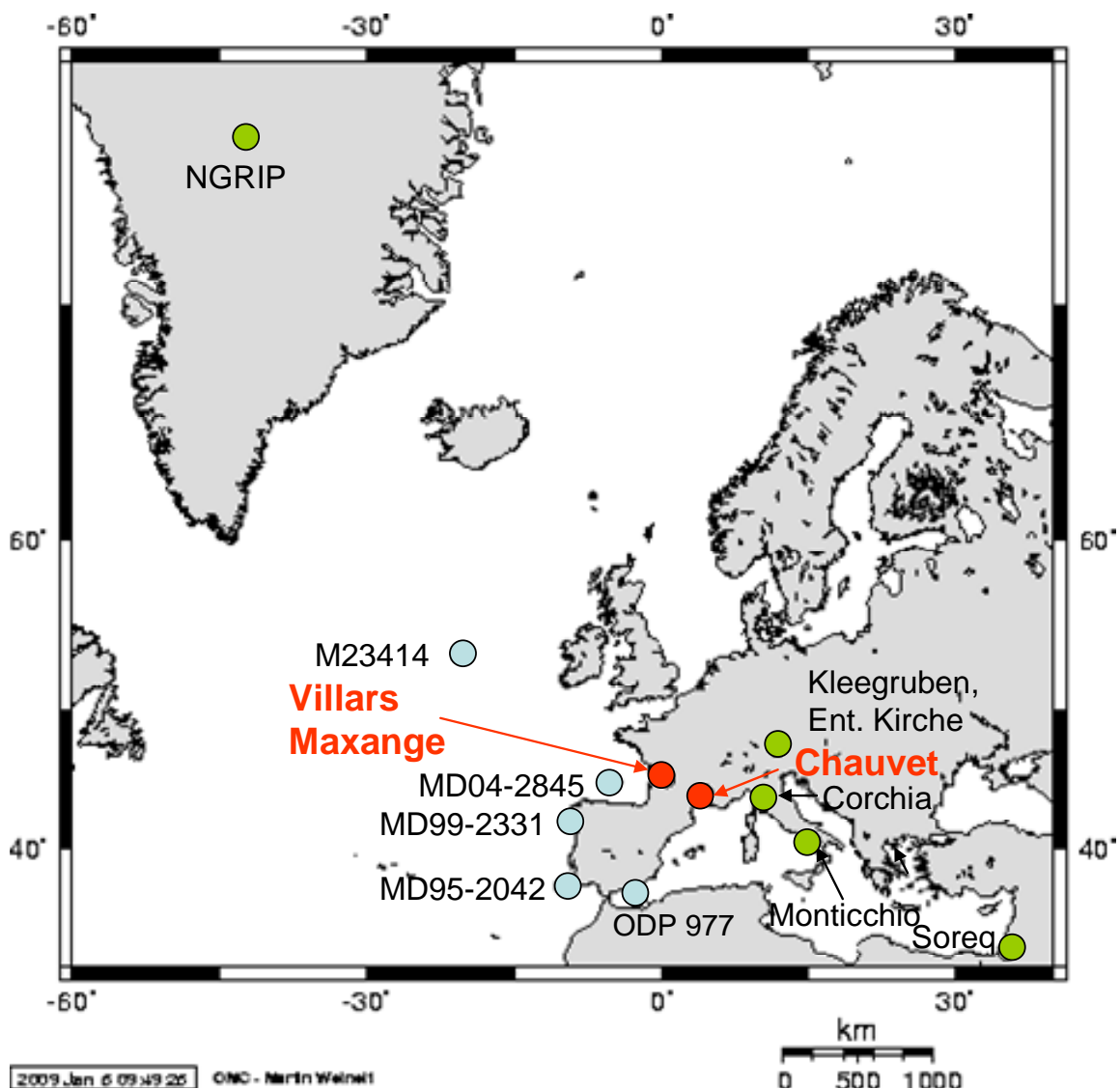


Figure II. 1 Contexte géographique régional.
Localisations des principaux sites dont les enregistrements seront évoqués au cours de ce travail (sauf les grottes de Hulu/Sanbao, Dongge en Chine, et les forages antarctiques)



Figure II. 2 Carte détaillée de la localisation des sites étudiés (Villars, Maxange et Chauvet).

Localisations des principaux sites dont les enregistrements seront évoqués au cours de ce travail.

II-1 Site et échantillons de la grotte de Villars

II-1-1 Présentation du site de la grotte de Villars

Le site de la grotte de Villars possède le suivi le plus long des trois sites, il s'agit donc du système le mieux connu et par conséquent le mieux contraint des trois sites étudiés. Il présente en effet l'avantage d'être soumis à des enregistrements et à des visites régulières (au minimum une fois tous les 3 mois) depuis 1993 (Genty et al., 1997; 2008). Nous disposons donc d'un jeu significatif de données météorologiques (température, pluviométrie, composition isotopique de l'eau météorique...) mais également de données souterraines (débits des stalactites, températures, pression de CO₂, composition de l'eau et de la calcite moderne (Tableaux I et Tableau II. 2)). Par ailleurs, deux stations de mesure des paramètres environnementaux, l'une souterraine, l'autre en surface collectent les données en permanence. Ces dernières nous ont permis de valider la cohérence des données ponctuelles acquises lors des visites.

II-1-1-1 Contexte géologique

La grotte de Villars (45,26°N, 0,47°E, 180 masl¹) est située dans le nord du département de la Dordogne, à une cinquantaine de kilomètres au Sud-Ouest de Limoges (Figures II.1 et II.2). Elle s'est développée au sein d'une formation calcaire oolithique Bathonien-Bajocien (Jurassique moyen, Figure II.3), avec une composition isotopique de -5,4 en $\delta^{18}\text{O}$ et de -1,9 en $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) (Genty et al., non publié) (Tableau II. 2). La région ayant émergée à la fin du Crétacé, la grotte de Villars s'est probablement formée, comme nombre de sites karstiques en Dordogne, au cours du Tertiaire (favorisé par un climat humide et chaud), voire au début du Quaternaire. Le socle cristallin (gneiss à deux micas, granite) affleure à moins de 3 km à vol d'oiseau au Nord-Est de Villars. Le réseau karstique de Villars compte plus de 10 km de galeries principalement orientées NW-SE et NE-SW, direction de la tectonique régionale (Varisque, hercynienne)) (Figure II. 4).

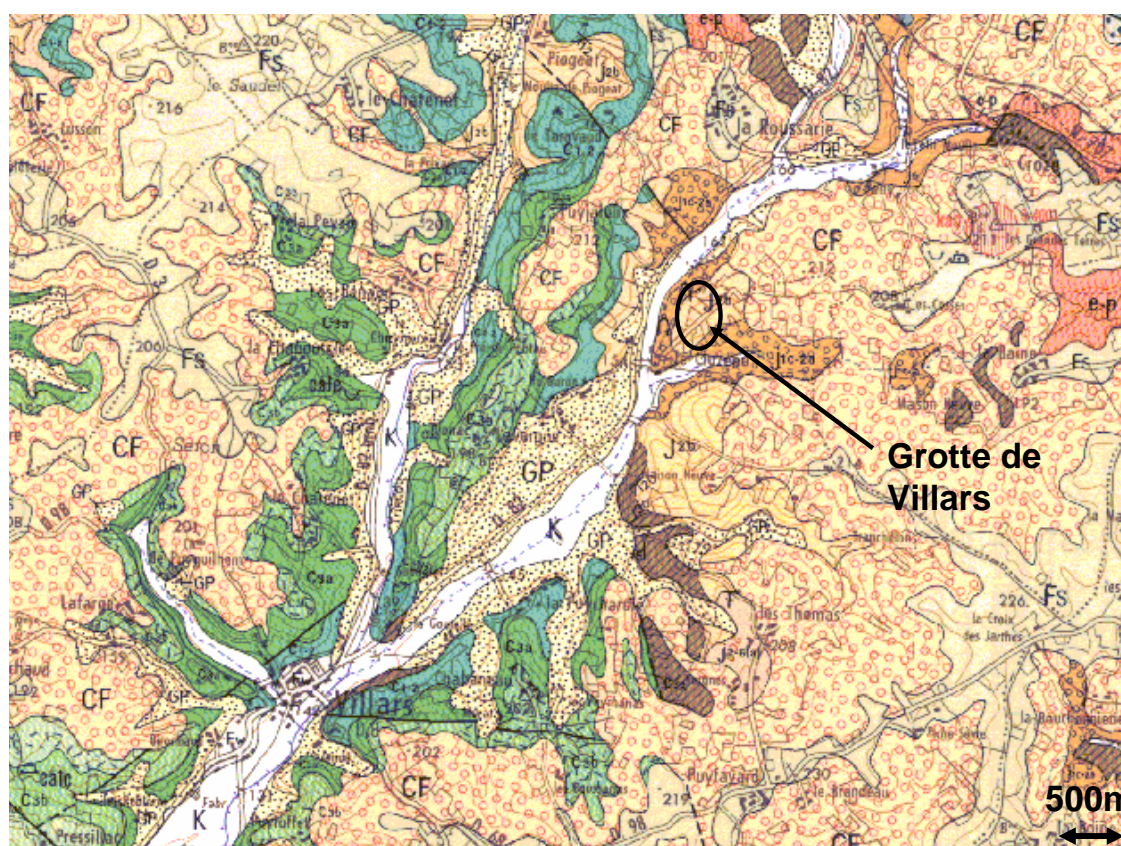


Figure II. 3 Extrait de la carte géologique de Thiviers (BRGM). j1c-2a : Bajocien supérieur à Bathonien basal : calcaire oolithique ; j2b : Bathonien inférieur à moyen : calcaire beige oolithique ; CF : Colluvions issues de formations fluviales.

Les galeries se répartissent approximativement sur deux niveaux que nous appellerons les galeries inférieures et supérieures.

¹ Meters above sea level, mètres au dessus du niveau de la mer.

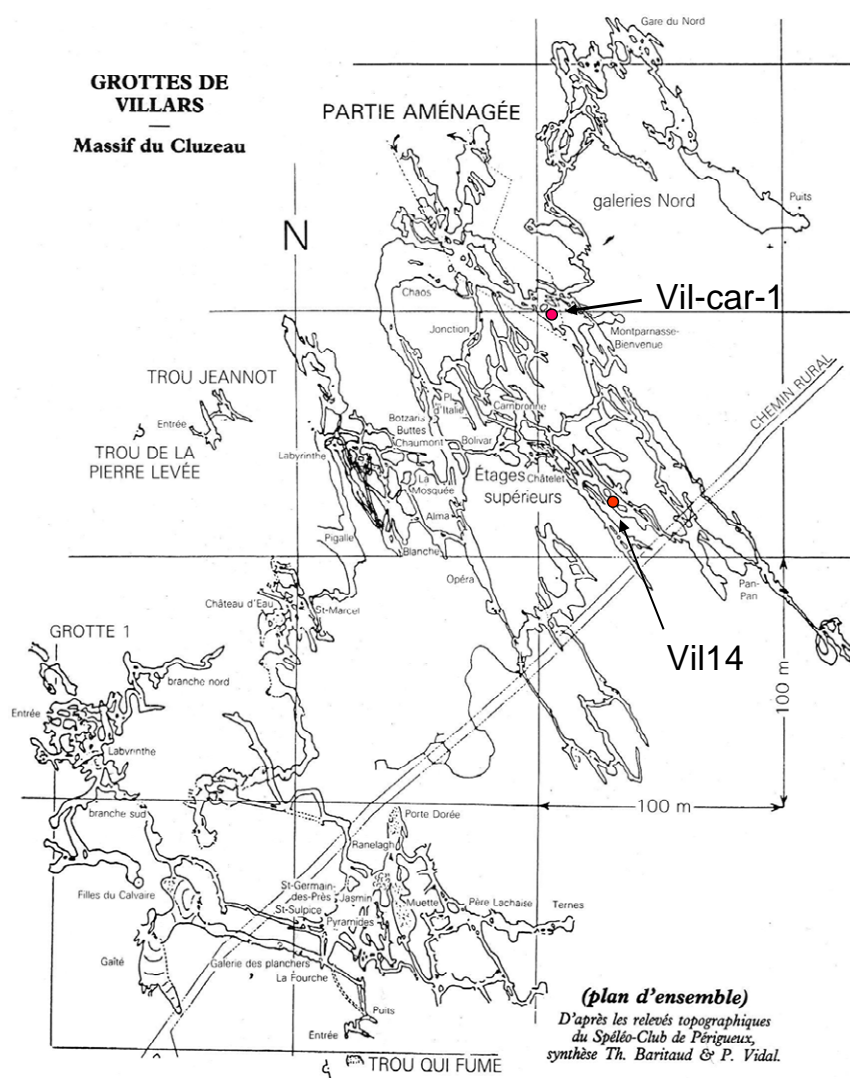


Figure II. 4 Plan du réseau karstique de la grotte de Villars (P.Vidal, Th. Baritaud, SCP)

Actuellement, un ruisseau, « le Trincou » longe la colline de Villars où se situe la grotte. Auparavant, au cours des crues, un bras du ruisseau empruntait le réseau souterrain de Villars. Il lui est probablement arrivé d'inonder les galeries inférieures où il y a très peu de concrétions, lors de périodes humides. Le curage du lit du ruisseau par les agriculteurs, il y a une vingtaine d'années a mis fin à ce phénomène.

Depuis la découverte de la grotte en 1953 par le spéléo-club de Périgueux (SCP), un itinéraire touristique a été aménagé de sorte à pouvoir accueillir les visiteurs de Pâques à La Toussaint. Toutefois, cet itinéraire n'occupe qu'une faible proportion du réseau (~300 m), dans sa partie la plus superficielle (Figure II. 4). L'existence de peintures préhistoriques en fait un site classé.

II-1-1-2 Contextes climatique, météorologique et environnemental

Situé à 200 km de la côte Landaise (Figure II. 1 et Figure II. 2), le site de Villars reçoit des précipitations majoritairement originaires de l'océan Atlantique. La température moyenne

annuelle en surface est de 12,1°C et il y pleut environ 1000 mm chaque année relativement bien répartie tout au long de l'année (Tableau II.1 et Figure II. 6).

| | R (mm) | ETP (mm) | WB(mm) | T (°C)moy an | JFM T(°C) | JAS T(°C) | R oct-apr (mm) | R mai-sept (mm) |
|------------|--------|----------|--------|--------------|-----------|-----------|----------------|-----------------|
| moyenne | 1020 | 718 | 523 | 12,1 | 6,4 | 18,8 | 669 | 548 |
| écart-type | 206 | 37 | 204 | 0,7 | 1,3 | 1,1 | 188 | 136 |

Tableau II. 1 Données moyennes de la station MétéoFrance de Nontron (15 km NW de Villars), oct. 1984-sept. 2006 .

R désigne la pluviométrie totale sur l'année hydrologique d'octobre à septembre, **ETP**, l'évapotranspiration annuelle théorique calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954), la température d'hiver est donnée par la moyenne des mois de Janvier, Février, Mars, et la température d'été par la moyenne des mois de Juillet, Août, Septembre. Les deux colonnes de droite désignent la pluviométrie en période de balance hydrique positive ($R-ETP>0$) et négative ($R-ETP<0$), respectivement (Données originelles mensuelles fournies par O. Mestre, Météo France).

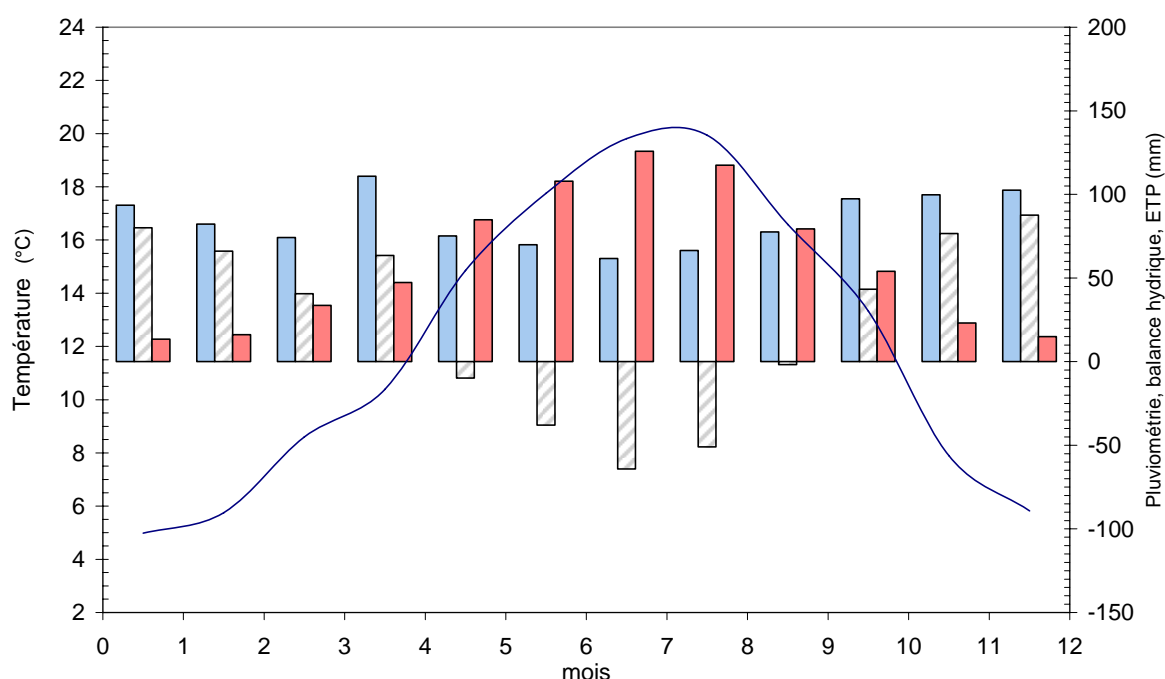


Figure II. 5 Diagramme ombro-thermique moyen de Nontron (60 km au Sud de Villars) (1984-2006)

Température (ligne bleue), pluviométrie (histogramme bleu), balance hydrique= pluviométrie - ETP (histogramme rayé), évapotranspiration (ETP) théorique calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954) (histogramme orange).

Les eaux météoriques sont recueillies dans des pluviomètres et prélevées à chaque visite sur le site même de la grotte depuis 1998, ainsi qu'au hameau du Mas (60 km, au Sud, même altitude) depuis 1996, avant d'être analysées pour la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène au LSCE. Les valeurs de la composition isotopique de ces deux sites d'altitude identiques sont similaires. La chronique du Mas étant plus complète, c'est celle que nous utiliserons par la suite. La composition isotopique de l'oxygène de l'eau météorique ($\delta^{18}O_R$) oscille entre -8 ‰ l'hiver et -4 ‰ (SMOW) l'été (Figure II. 6 ((Genty et al., 2006) et Genty, non publié).

Le sol au dessus de la grotte de Villars est une rendzine peu épaisse, de 0 à 20 cm. La végétation est en majorité composée d'une forêt de chênes et de charmes soit une végétation de type C₃. Ceci implique que le CO₂ émis au niveau des racines est fortement appauvri en ¹³C (typiquement, dans l'atmosphère d'un sol couvert par une végétation C₃, le $\delta^{13}C$ est de l'ordre de -20 à -26 ‰).

II-1-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite

Jusqu'à présent, toutes les concrétions trouvées dans la grotte de Villars sont composées de calcite. Le réseau ne comporte que deux petites entrées naturelles, et les galeries sont relativement étroites, la ventilation est donc quasiment nulle, l'humidité relative proche de 100 % présente des conditions favorables à la précipitation de la calcite à l'équilibre isotopique.

La température des galeries supérieures oscille autour de $12,4 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ au cours de l'année (Tableau II. 2). Cependant, les mesures effectuées *in situ* en continu par la station microdas, installée par D. Genty et M. Van Ruymbeke en 2001 à quelques mètres du sentier touristique, ont montré que le passage des groupes de visiteurs cumulé sur une journée en pleine saison touristique peut provoquer une augmentation de la température de la galerie de $0,05^{\circ}\text{C}$. Il faut plus d'une nuit pour que le lieu de mesure retrouve sa température naturelle (Wainer, 2004). Il est possible que ceci contribue à l'augmentation de la température des galeries supérieures en période estivale. Dans les galeries inférieures du réseau karstique, la température est constante à $11,6 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

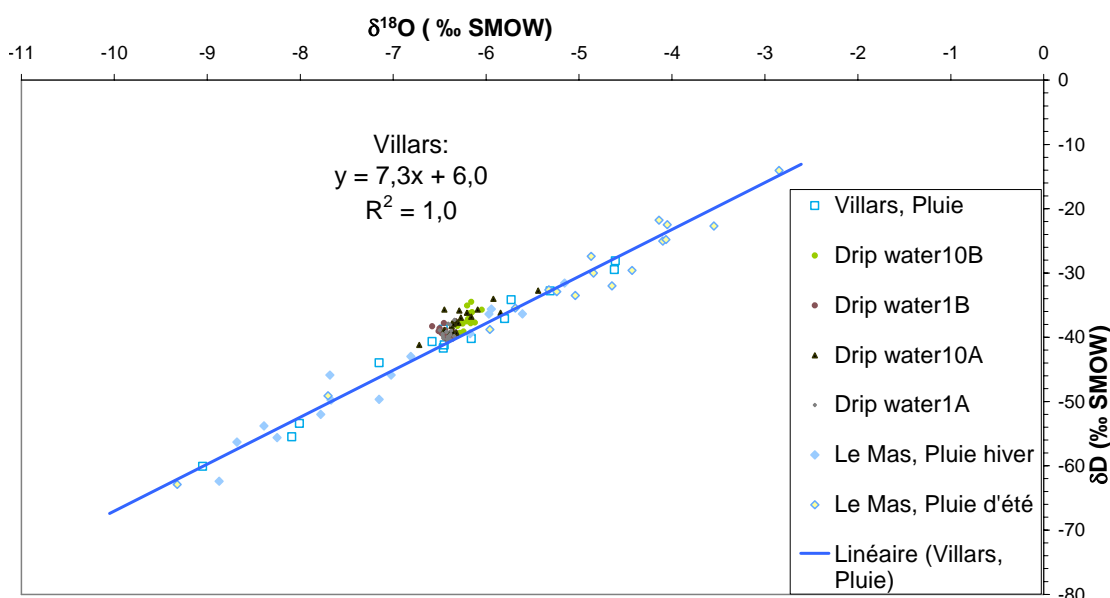


Figure II. 6 Droite météorique locale du site de Villars établie à partir de la composition isotopique des eaux météoriques collectées au Mas et à Villars.

Les points bleus (« hiver » = 6 mois les plus froids) et jaunes (« été » = 6 mois les plus chauds) correspondent à la composition des eaux météoriques collectées au Mas (2000-2007) et à Villars (2000-2004), les points bruns et verts à celle des eaux de percolation (drip water : dw) gouttant des stalactites des galeries supérieures (10A et 10B) et inférieures (1A et 1B) collectée entre 2000 et 2004 par D. Genty. Ces données sont partiellement publiées dans (Genty et al., 2006).

Le débit des stalactites peut-être extrêmement lent comme il l'est régulièrement à la fin de l'été mais n'est jamais nul. La comparaison des valeurs de composition isotopique (de l'eau d'infiltration (drip water : dw) avec celle de l'eau météorique amène à la conclusion que l'impact de l'évapotranspiration sur la quantité d'eau qui s'infiltré est moins important que ce que l'on calcule en théorie. En effet, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ est constant et sa valeur correspond à la moyenne du $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ pondérée de la pluviométrie sur l'intégralité de l'année et pas uniquement sur celle de la période où la balance hydrique est positive (Tableau II. 2, Figure II. 6)). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le sol à l'aplomb de la grotte étant peu épais et la roche

encaissante étant fissurée, l'eau s'infiltrerait rapidement (même en été où l'ETP est forte), ce qui amoindrirait les possibilités de reprise de cette eau par le phénomène d'évapotranspiration.

| Roche (‰ PDB) | | Calcite mod galerie inf (‰ PDB) | | drip water (‰ SMOW) | | $\delta^{18}\text{O}_R$ pondéré de la | T mes | T mes | T théorique à |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------------|
| $\delta^{18}\text{O}_c$ | $\delta^{13}\text{C}_c$ | $\delta^{18}\text{O}_c$ | $\delta^{13}\text{C}_c$ | $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ sup | $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ inf | pluvio tot (‰ SMOW) | galerie inf | galerie sup | équil galerie inf |
| -5,4 | -1,9 | -5,05 | -11 | -6,21 | -6,40 | -6,30 | 11,6 | 12,4 | 9 |

Tableau II. 2 Récapitulatif des données isotopiques et de températures du système de la grotte de Villars.
La température théorique à l'équilibre est calculée à l'aide de la formule de O'Neil (O'Neil et al., 1969) à partir de la composition de la calcite moderne et de l'eau d'infiltration correspondante. Ces données sont partiellement publiées dans (Genty et al., 2006).

Les températures calculées en utilisant les formules de fractionnement à l'équilibre comme celle de O'Neil (O'Neil et al., 1969) donnent des valeurs systématiquement inférieures à celles mesurées. Ceci implique qu'aujourd'hui, malgré le fait que l'on se situe dans des zones peu ventilées où l'humidité relative est proche de 100 %, l'équilibre isotopique entre l'eau et la calcite lors de la précipitation n'est pas totalement réalisé ou alors que la formule de fractionnement d'O'Neil est erronée. On obtient une température théorique plus proche de la température mesurée avec la formule de Craig (Craig, 1965), mais le résultat n'est pas encore parfait (Tableau IV.6).

II-1-2 Echantillons de la grotte de Villars (Dordogne)

Depuis 15 ans de nombreux spéléothèmes ont été prélevés dans la grotte de Villars et ont permis d'étudier la variabilité climatique. Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié un carottage de plancher stalagmitique, Vil-car-1 ainsi qu'une stalagmite du réseau inférieur, Vil14.

II-1-2-1 Le carottage de plancher stalagmitique : Vil-car-1

Le carottage Vil-car-1 a été réalisé en 1998 par Yves Quinif et Dominique Genty dans le plancher stalagmitique de la salle dite « du Balcon » (Figure II. 4). Ce plancher constitue en fait la bordure d'un gros pilier stalagmitique et présente une surface d'environ 5 m² (Figure II. 7). Il est localisé à une centaine de mètres de l'entrée et une trentaine de mètres de profondeur.

La salle du Balcon est décadrée et constitue un carrefour entre les galeries supérieures et inférieures. Quelques mesures réalisées à la thermosonde, indiquent une température de 12,8 ± 0,4°C entre juillet et octobre 2007.

L'échantillon mesure 114,2 cm long pour 7,5 cm de diamètre. Sa pétrographie sera détaillée en regard des autres résultats obtenus dans le chapitre IV.

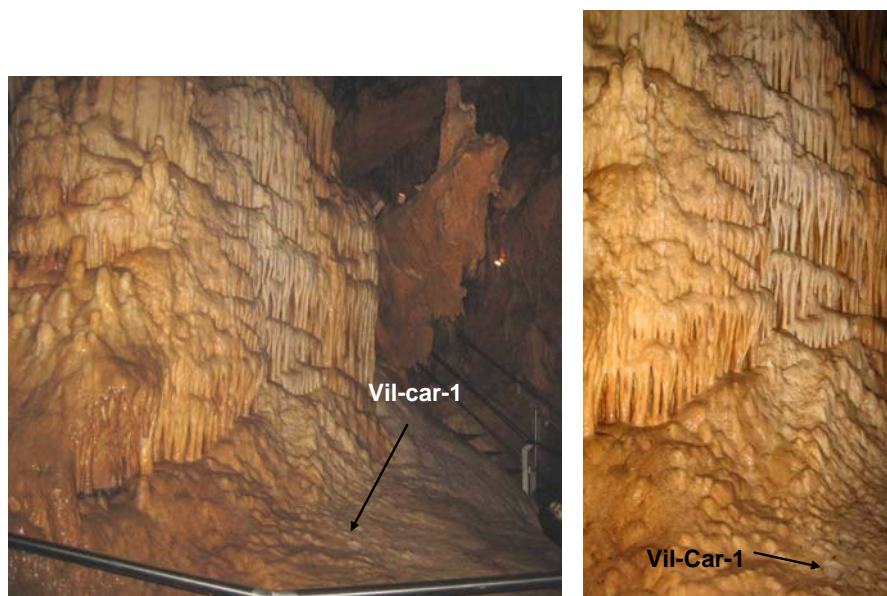


Figure II. 7 Photographie du plancher de la salle du Balcon (K.W)

II-1-2-2 Une stalagmite des galeries inférieures : Vil14

La stalagmite Vil-14 a été trouvée cassée, recouverte d'argile, dans les galeries inférieures du réseau sauvage de la grotte à environ quarante mètres de profondeur par D. Genty et T. Baritaud le 2 septembre 1995 (Figure II. 10). Ce spécimen de 73 cm de long est composé de calcite très propre (sans élément détritique apparent) à l'exception des 7,5 cm de la base, offrant ainsi l'opportunité d'obtenir une chronologie basée sur des datations précises.

II-2 Site et échantillon de la grotte de Maxange

II-2-1 Présentation du site de la grotte de Maxange

La grotte de Maxange a été découverte en 2000 dans une carrière de calcaire destinée à la construction, par son exploitant, A. Caballero. Son concrétionnement par les excentriques en fait une attraction pour les touristes auxquels elle est ouverte depuis 2003.

II-2-1-1 Contexte géologique

La grotte de Maxange (44,50°N, 0,55°E, 100 masl) est localisée 80 km au Sud de Villars, dans le sud du département de la Dordogne, à proximité du Buisson-Cussac. La roche encaissante est un calcaire crayeux du Campanien (Crétacé supérieur) (Figure II. 8). Le creusement des galeries a probablement eu lieu au début du tertiaire en régime phréatique

comme le témoignent les figures d'érosion des galeries (Figure II. 8 et Figure II. 9). Au cours du Quaternaire, le karst est ensuite passé en régime aérien, conséquence de la baisse du niveau de base (Delorme, 2004).

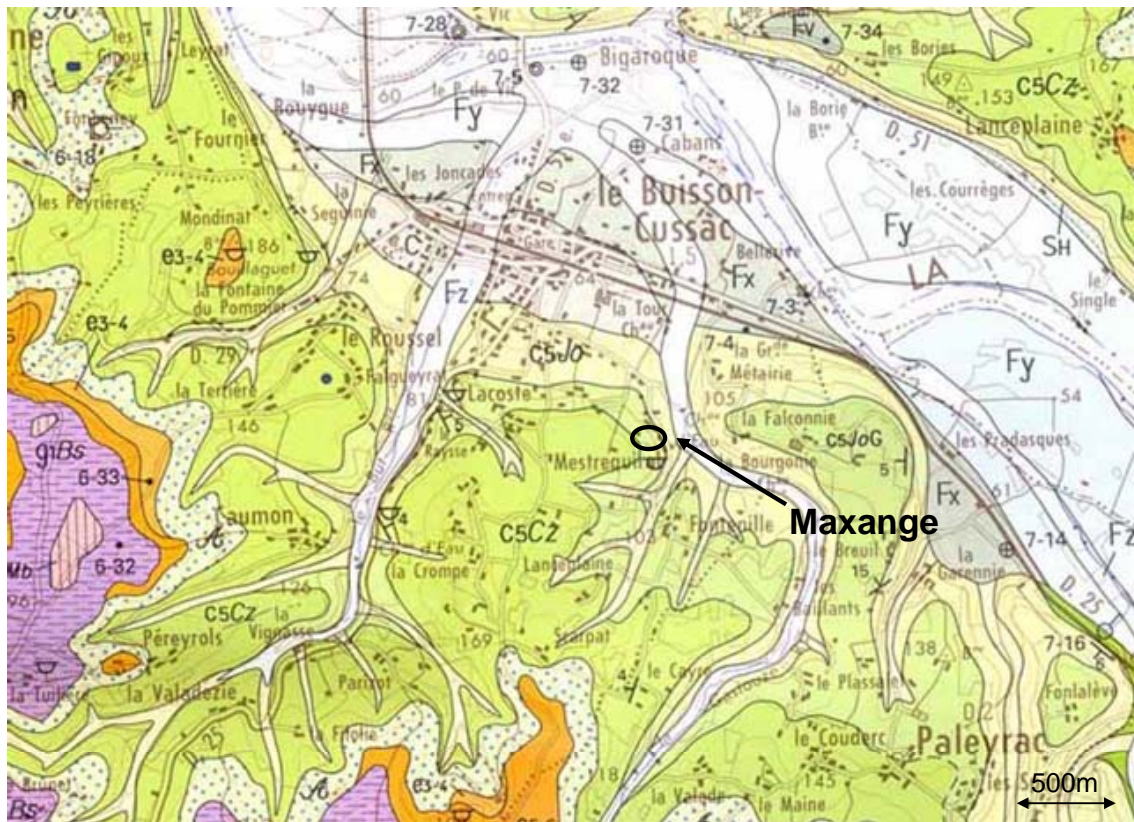


Figure II. 8 Extrait de la carte géologique du Bugue (BRGM)
C5J0et C5J0G: Campanien 3, (calcaire crayeux blanc (C5J0) et calcaire grossier (C5J0G)); C5CZ: Campanien 4-5 (calcaire marneux sableux)

L'accès à la grotte est localisé dans le front de taille de l'ancienne carrière, assimilable à une falaise de 10 à 15 m de haut. L'épaisseur des terrains au-dessus de la cavité est de 3 à 8 m (Figure II. 9 et Figure II. 10)

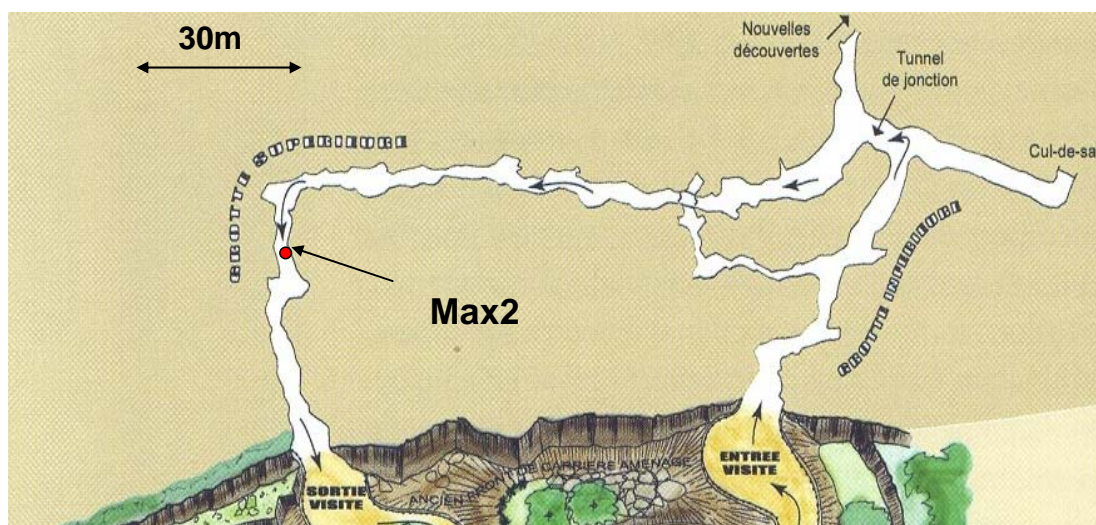


Figure II. 9 Plan de la grotte de Maxange (Delorme, 2004)

La cavité était quasiment remplie par de l'argile jusqu'au plafond pour certaines galeries, dans d'autres, le remplissage a laissé une poche d'air, n'emplissant que la partie inférieure du réseau, autorisant la formation de concrétions au dessus de l'argile (Figure II. 10).

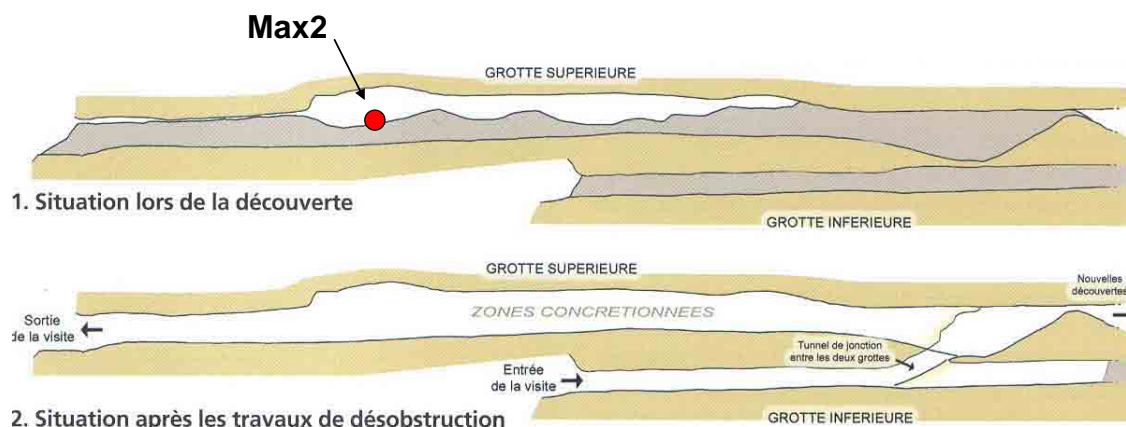


Figure II. 10 Coupe de la grotte de Maxange (Delorme, 2004)

II-2-1-2 Contextes climatique, météorologique et environnemental

Les contextes climatique, météorologique et environnemental sont proches de ceux de Villars dans la mesure où les deux sites sont relativement proches (~ 80 km). Maxange et Villars ont en commun leur altitude (± 75 m) ainsi que le type de végétation de type C3 (forêt pins de parasol, acacia, chênes pubescents à Maxange). La chronique de la station MétéoFrance de Bergerac à un trentaine de kilomètres l'Est de Maxange entre 1931 et 1997, nous permet de déduire que la température moyenne annuelle est de $12,6 \pm 0,7^\circ\text{C}$ avec une pluviométrie de ~ 800 mm/an : nous constatons que le climat est légèrement plus chaud et un peu plus sec qu'il ne l'est à Villars (sur la période de recouvrement des séries entre 1984 et 1997, température moyenne annuelle à Nontron est de $11,5^\circ\text{C}$ contre $12,3^\circ\text{C}$ à Bergerac)

| oct31-sept97 | R (mm) | ETP (mm) | WE>0(mm) | T (°C) moy an | JFM T(°C) | JAS T(°C) | R oct-Avr (mm) | R mai-sept (mm) |
|--------------|--------|----------|----------|------------------|-----------|-----------|-------------------|--------------------|
| moyenne | 767 | 732 | 316 | 12,6 | 6,7 | 19,4 | 458 | 309 |
| écart-type | 153 | 33 | 124 | 0,7 | 1,2 | 1,0 | 123 | 82 |

Tableau II. 3 Données météorologiques moyennes de la station MétéoFrance de Bergerac (30 km à l'Est de Maxange), oct 1981-sept 1997. R désigne la pluviométrie totale sur l'année hydrologique d'octobre à septembre, ETP évapotranspiration annuelle calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954), la température d'hiver est donnée par la moyenne des mois de Janvier, février, mars, et la température d'été par la moyenne de juillet août septembre. Les deux colonnes de droite désignent la pluviométrie en période de balance hydrique positive ($R-ETP>0$) et négative ($R-ETP<0$), respectivement.

La station du Mas, où l'eau météorique est collectée pour les analyses isotopiques est située à mi-chemin entre Villars et le Buisson-Cussac.

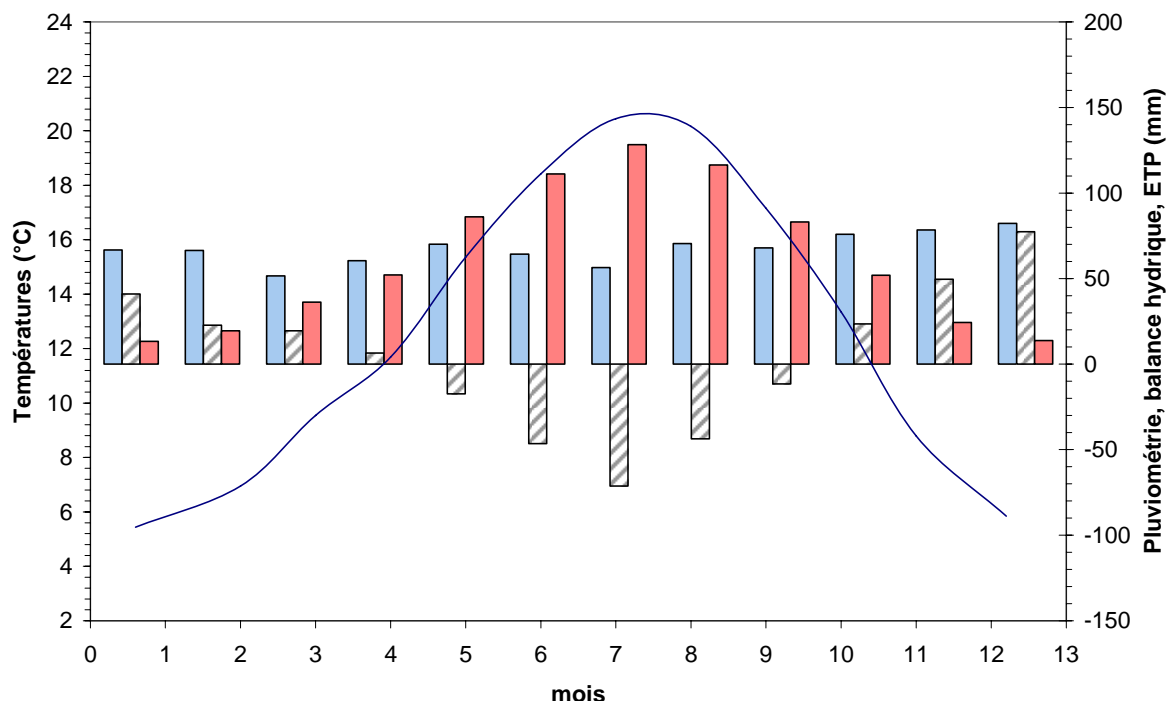


Figure II. 11 Diagramme ombro-thermique moyen de Bergerac (30 km à l'Est de Maxange) (1931-1997). Température (ligne bleue), pluviométrie (histogramme bleu), balance hydrique= pluviométrie - ETP (histogramme rayé), évapotranspiration (ETP) théorique calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954) (histogramme orange).

II-2-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite

Nous disposons d'une mesure de température de l'air (15°C, septembre 2005) et d'une mesure de la composition de l'eau infiltration ($\delta D = -24,7$ et $\delta^{18}O = -4,42$ (‰ SMOW) septembre 2005) des galeries supérieures de la grotte de Maxange où sont concentrées les concrétions.

Ces valeurs isotopiques indiquent que l'eau collectée est un peu trop enrichie par rapport à ce que l'on trouve dans la région, ce qui est probablement lié au fait que ces analyses ont été réalisées sur l'eau de plusieurs stalactites dont l'écoulement très lent implique un dégazage important et donc un enrichissement de l'eau en isotopes lourds (Tableau II. 7).

La superficie de la grotte concrétionnée est nettement inférieure à celle de Villars et est consacrée aux visites. Par ailleurs, ce site se prête mal aux échantillonnages d'eau dans la mesure où une forte majorité des concrétions actives et accessibles est constituée de ce que l'on appelle les « excentriques ». Ces concrétions se développent en général au niveau des arrivées d'eau à l'extrémité de petites fissures sur le plafond mais également sur les murs des grottes et où le débit est très faible. Les forces de tension superficielles sont donc supérieures ou égales aux forces liées à la gravitation, la précipitation n'est donc pas rectiligne et orientée vers le bas (comme pour les fistuleuses, par exemple). Ces concrétions prennent des formes d'hameçon, de nœuds de huit...

II-2-2 La stalagmite Max2 de la grotte de Maxange (Dordogne)

La stalagmite Max2, (56 cm de haut), a poussé sur le remplissage argileux des galeries supérieures (Figure II. 9 et II.10). Elle a été prélevée lorsque les exploitants de la grotte ont entrepris d'extraire le remplissage argileux pour pouvoir faire visiter la grotte au public entre 2000 et 2003.

Au moins deux phases de concrétionnement sont observées dans la cavité (Delorme, 2004):

- un épisode ancien correspondant à un régime « humide » où l'eau percolait abondamment dans la grotte, permettant la formation du concrétionnement « classique » avec des stalactites et des stalagmites massives, ainsi que des planchers stalagmitiques. Une étude préalable date cette phase aux abords du Dernier Interglaciaire (Genty et al., non publié). Les planchers qui recouvraient le remplissage argileux ont été détruits pour permettre l'accès à la grotte.

- un épisode plus récent et toujours actif, caractérisé par des stalactites de type « excentrique » (une mesure ^{14}C donne un âge voisin de 14 ka sur une excentrique, Genty et al., non publié), où le transit de l'eau est très restreint.

Notre échantillon, une stalagmite massive, s'est formé lors de la première phase.

II-3 Site et échantillon de la grotte Chauvet

II-3-1 Présentation du site de la grotte Chauvet

La grotte Chauvet a été découverte en 1994 (Chauvet et al., 1995). Elle est avant tout connue d'un point de vue archéologique pour ses peintures rupestres très anciennes (~30 ka, (Valladas et al., 2001)) ainsi que les multiples traces que les hommes et les ours de cavernes y ont laissées.

II-3-1-1 Contexte géologique

La grotte Chauvet (44,23°N, 4,26°E, 240 masl) se situe sur le contrefort sud-est du Massif Central (Ardèche), à 450 km ESE de la grotte de Villars.

Son réseau s'est développé dans un calcaire du Barrémien supérieur, faciès Urganien (Crétacé inférieur). Son entrée actuelle se situe dans la paroi d'un bras actuellement mort des gorges de l'Ardèche. La rivière s'écoule aujourd'hui une centaine de mètres en contrebas. (Figure II. 12). Les 200 m de galeries se répartissent dans un plan perpendiculaire à la falaise (Figure II. 14), à ~50 m de profondeur sous le plateau. Le sol est une rendzine de 0 à 20 cm d'épaisseur.

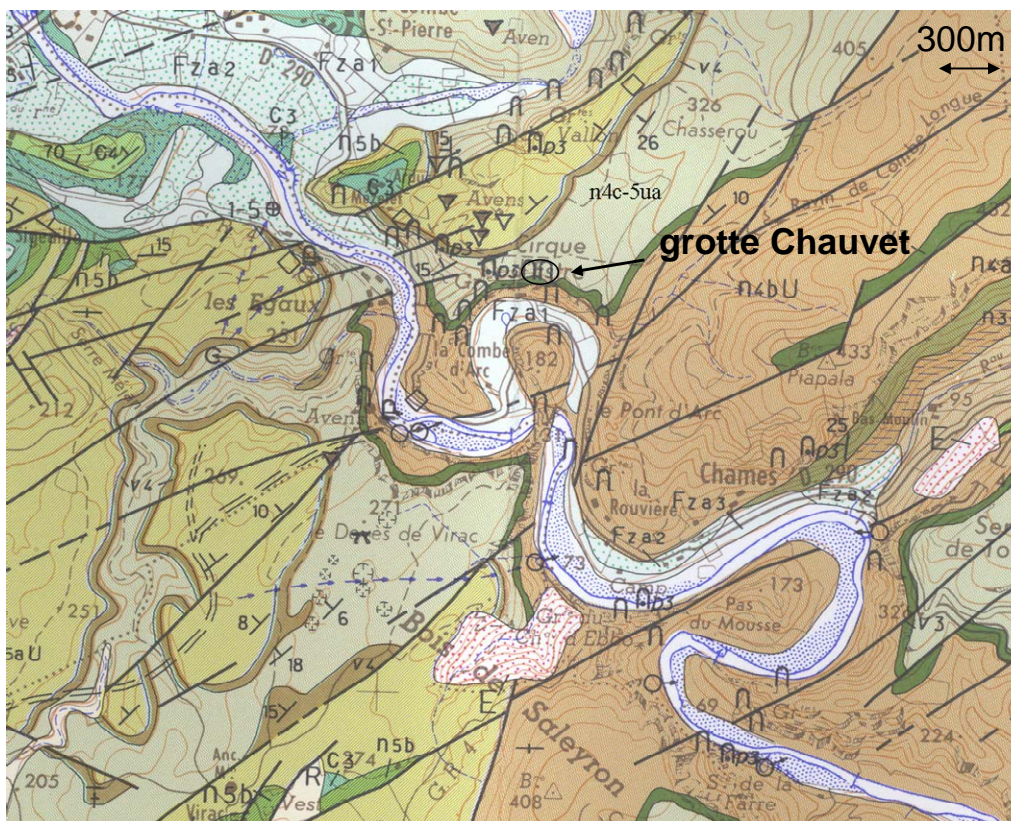


Figure II. 12 Extrait de la carte géologique de Bourg-Saint-Andéol (BRGM).
N4bU: Barrémien Urgonien (calcaire à rudistes), **V3**: vire marneuse fossilifère, **N4c-5aU**: Barrémien terminal-Bedoulien basal à faciès Urgonien (calcaire à rudiste, biocalcarénites)

La région ayant émergée à la fin du Crétacé, le réseau s'est probablement développé au cours Tertiaire.

II-3-1-2 Contextes climatique, météorologique, environnemental

Le climat de cette région est à dominance océanique avec des dépressions venant de l'Atlantique, comme en Dordogne, mais avec des influences méditerranéennes (Genty et al., 2006). La végétation de type méditerranéen se compose de chênes verts éparses et de petits buissons (Garrigue). D'une manière générale, le climat est ici plus chaud et plus sec qu'il ne l'est en Dordogne (Tableau II. 7). La température moyenne annuelle en surface est de 13,2°C et la pluviométrie totale au cours d'une année hydrologique sur le site est de 850 mm, également relativement bien répartie sur l'année (Tableau II. 4 et Figure II. 13).

| | R (mm) | ETP (mm) | WE>0(mm) | T (°C)moy an | T (°C) JFM | T (°C) JAS | R oct-Avr (mm) | R mai-sept (mm) |
|---------|--------|----------|----------|--------------|------------|------------|----------------|-----------------|
| moyenne | 849 | 767 | 395 | 13,3 | 7,2 | 21,2 | 685 | 396 |

Tableau II. 4 Données météorologiques d'Orgnac (10 km au SE de la grotte Chauvet)

R désigne la pluviométrie totale sur l'année hydrologique d'octobre à septembre, **ETP**, l'évapotranspiration annuelle calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954), la température d'hiver est donnée par la moyenne des mois de janvier, février, mars, et la température d'été par la moyenne de juillet, août, septembre. Les deux colonnes de droite désignent la pluviométrie en période de balance hydrique positive ($R-ETP>0$) et négative ($R-ETP<0$), respectivement (Données originelles mensuelles fournies par F. Bourges, Géoconseil).

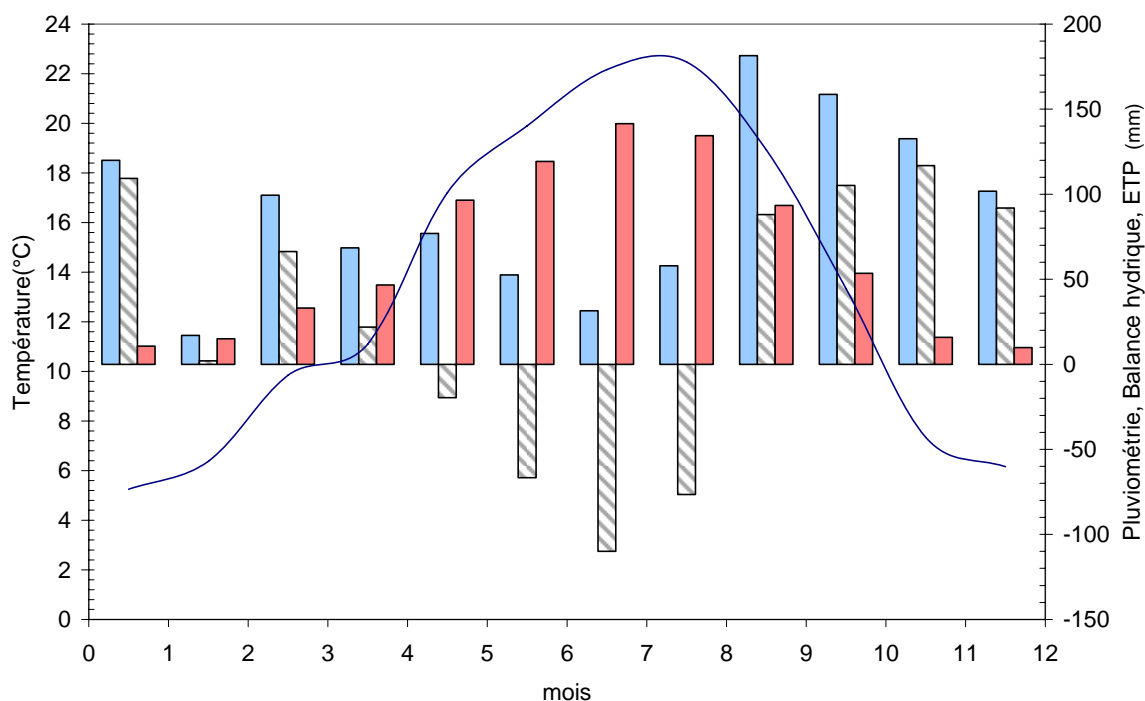


Figure II. 13 Diagramme ombrothermique d'Orgnac (10 km au SE de la grotte Chauvet) (données F. Bourges, Geoconseil). Température (ligne bleue), pluviométrie (histogramme bleu), balance hydrique= pluviométrie - ETP (histogramme rayé), évapotranspiration (ETP) théorique calculée grâce à la formule de Thornthwaite (Thornthwaite, 1954) (histogramme orange).

II-3-1-3 Conditions internes et de précipitation de la calcite

La température à l'intérieur de la grotte est de $13 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Le réseau est composé d'une succession de salles de plusieurs dizaines de mètres carrés qui sont à l'heure actuelle peu ventilées et la pression de CO_2 y est élevée (de l'ordre de quelques pourcents (Bourges et al., 2001)). L'accès à la grotte déjà étroit lors de la découverte, est aujourd'hui clos par plusieurs portes. Toutefois, les diverses traces du passage de l'homme et des ours des cavernes laissent penser que l'ouverture originelle de la grotte était large, ce qui aurait pu autoriser une ventilation plus importante par le passé. L'ouverture s'est effondrée entre 26 et 11 ka (Delannoy et al., 2001; Genty et al., 2004).

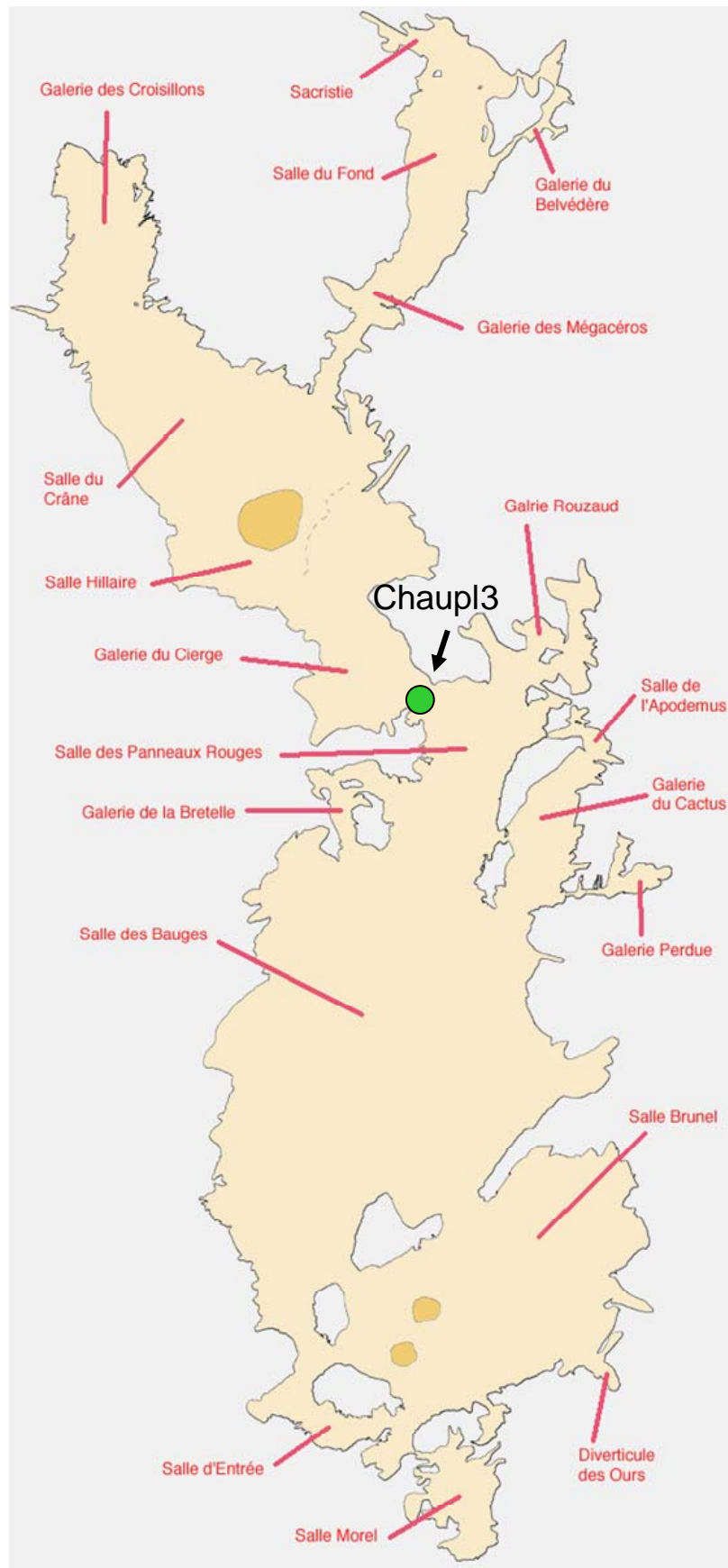


Figure II. 14 Plan de la grotte Chauvet (F. Le Guillou, F. Maksud)

Les fortes pluies sur le site se traduisent par l'inondation de certaines parties de la grotte 2 à 4 jours plus tard. Nous pouvons formuler deux hypothèses pour l'expliquer :

- l'eau que l'on trouve dans les zones inondées de la grotte correspond à l'eau de la pluie en question, qui a été acheminée par des conduits relativement larges via lesquels la percolation est rapide.
- l'eau que l'on trouve dans les zones inondées de la grotte n'est pas la même, elle est plus ancienne et son arrivée massive dans la cavité est liée à un transfert de pression dans l'épikarst.

Dans la mesure où la grotte est fermée au public et que son accès aux scientifiques est rare et très réglementé, l'échantillonnage régulier et fréquent de l'eau d'infiltration nécessaire à une meilleure compréhension de l'hydrologie est difficile pour l'instant. Nous disposons cependant de quelques mesures (Tableau II. 5)

| $\delta^{18}\text{O}_R$ (‰ SMOW) | δD_R (‰ SMOW) | $\text{d}^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ (‰ SMOW) | dD_{dw} (‰ SMOW) |
|----------------------------------|-----------------------------|--|----------------------------------|
| -6,5 | -40,9 | -6,8 | -42,3 |

Tableau II. 5 Composition isotopique de l'eau météorique et d'infiltration (Genty et al., 2006)

II-3-2 Le plancher stalagmitique Chau-pl3

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à une tranche d'un plancher stalagmitique de la grotte Chauvet, l'échantillon Chau-pl3. Le plancher a pu être collecté par D. Genty, M. Stievenard, F. Maksud et B. Gély, car les responsables de la grotte souhaitent son extraction afin de mettre en place les passerelles destinées à permettre aux chercheurs de se déplacer sans endommager le sol archéologique et ce qui s'y trouve : empreintes, ossements... Ce plancher a été prélevé dans le passage étroit entre la salle des Panneaux Rouge et la Galerie du Cierge, à une centaine de mètres de l'entrée (Figure II. 14).

La tranche étudiée est longue de 38,3 cm pour environ 10 cm de large. Sa pétrographie ainsi que sa morphologie seront détaillées dans le chapitre IV.

Conclusion-Synthèse

Nous disposons donc de matériel provenant de sites du sud-ouest et du sud de la France qui sont à la fois suffisamment semblables pour être comparables et suffisamment différents pour que leur étude comparée soit riche. En effet, ces derniers sont à la fois proches du point de vue climatique moderne mais subissent néanmoins des influences différentes jouant sur la végétation dont il sera important d'observer l'impact dans les signaux recueillis (Tableau II.6). La diversité des contextes géologiques, le type de fissuration, de roche encaissante, l'épaisseur de l'épikarst, mais également leur histoire avec ou sans remplissage sédimentaire, les conditions de précipitation par rapport à l'équilibre, visité par l'homme et l'ours impliquant une ouverture conséquente sur l'extérieur ou pas... contribuent à nous

rappeler que chaque système karstique est unique et qu'il est nécessaire de bien les connaître afin d'interpréter les signaux isotopiques et géochimiques des échantillons (Tableau II.7).

| | R (mm) | ETP (mm) | WE>0 (mm) | T (°C) moy an | JFM T(°C) | JAS T(°C) | R oct-Avr (mm) | R mai-sept (mm) |
|-------------------|--------|----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-------------------|--------------------|
| Villars (84-2006) | 1020 | 718 | 523,0 | 12,1 | 6,4 | 18,8 | 669 | 548 |
| Maxange (31-97) | 767 | 732 | 316 | 12,6 | 6,7 | 19,4 | 458 | 309 |
| Chauvet (2000-01) | 849 | 767 | 395 | 13,3 | 7,2 | 21,2 | 685 | 396 |

Tableau II. 6 Synthèse des données météorologiques des 3 sites étudiés.

Les conditions de croissance des échantillons, l'état dans lequel ils ont été trouvés et surtout la diversité des types de concrétion constituent également une richesse dans la mesure où stalagmites et planchers peuvent se compléter. Les planchers, souvent riches en particules détritiques, sont difficiles à dater mais peuvent être intéressants de part leur localisation (Chau-pl3 à un point clé de la grotte Chauvet). Par ailleurs, ils constituent des séries temporelles condensées couvrant ainsi des périodes de temps bien plus longues que les stalagmites comme dans le cas de Vil-car-1; ils sont plus solides et peuvent dans certains cas, mieux résister (aux tremblements de terre, crues des rivières souterraines et effondrements) que les stalagmites et donc conserver des informations plus anciennes. La variabilité de leur pétrographie au sein d'un même spécimen peut-être mise en parallèle avec les résultats des autres analyses. Les planchers mettent à disposition une quantité de matière plus importante que les stalagmites ce qui permet de multiplier les réplicats et de faire une étude « multiproxies » plus facilement que sur des stalagmites. Enfin, leur échantillonnage qui consiste à effectuer un carottage, constitue une amputation moindre que le prélèvement de stalagmites. De leur côté, les stalagmites moins contaminées par les particules détritiques, permettent pour la géochimie des isotopes stables une étude systématique vis-à-vis de l'équilibre isotopique (test d'Hendy, le long des lamines). Les taux de croissance de ces 2 types de concrétions autorisent également deux considérations différentes : la croissance lente d'un plancher donne accès aux tendances à long terme, tandis que la pousse plus rapide d'une stalagmite permet d'obtenir un enregistrement de plus haute résolution.

| Grotte | Villars | Villars | Maxange | Chauvet |
|--|-----------|-------------|--|-------------|
| altitude (m) | | 180 | 80 | 240 |
| T (°C) annuelle en surface | | 12,1 | 12,5 | 13,3 |
| Pluviométrie (mm) annuelle | | 1020 | (765) | 849 |
| ETP | | 718 | 728 | 767 |
| $\delta^{18}\text{O}_R$ (‰ SMOW) | | -6,2 | – | -6,5 |
| δD_R (‰ SMOW) | | -32,5 | – | -40,9 |
| T°C annuelle interne | 11,6 | -12,4 | (15) | 13 |
| $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ (‰ SMOW) | | -6,4 | -4,42 | -6,8 |
| $\delta\text{D}_{\text{dw}}$ (‰ SMOW) | | -39,4 | -24,7 | -42,3 |
| Ventilation actuelle sur le site échantillonnage | | quasi nulle | oui | quasi nulle |
| Echantillon | Vil-car-1 | Vil14 | Max2 | Chau-pl3 |
| type de speleothem | plancher | stalagmite | stalagmite | plancher |
| Longueur (cm) | 114,2 | 73 | 55,9 | 38,3 |
| Profondeur (m) | 50 | 60 | 30 | 50 |
| Distance à l'ouverture (m) | 100 | >150 | ouverture naturelle pas encore trouvée | 100 |

Tableau II. 7 Synthèse des données de température, d'hydrologie, et d'échantillonnage des trois sites étudiés

Chapitre III

Méthodes

Nous développerons dans ce chapitre les méthodes d'analyses qui ont été utilisées sur les échantillons étudiés. L'accent est mis sur la préparation des échantillons ainsi que sur les principes des techniques en jeux.

III-1 Préparation des échantillons

Les spéléothèmes sont sciés dans le sens de la hauteur, dans un plan passant par l'axe de croissance. Une des deux parties est ensuite polie afin d'améliorer la visibilité de la structure interne. Pour ce faire on utilise un tour à polir muni d'un disque abrasif de carborundum grossier dans un premier temps, puis des disques à granulométrie de plus en plus fine. Le poli final est obtenu en passant les échantillons sur de la suspension d'alumine 0,5 μ m répartie sur une pièce de feutre. Le polissage va entre autre nous permettre de repérer l'axe de croissance de la concrétion.

Ce dernier est rarement strictement rectiligne, il peut lui arriver plusieurs fois de changer de direction de quelques degrés. Ce phénomène est lié à un déplacement du goutte-à-goutte qui nourrit la concrétion. Ceci peut par exemple être la conséquence de l'obstruction par des impuretés du chemin que l'eau empruntait jusqu'à présent dans le réseau de microfissures et qui est amené à en emprunter un voisin, déplaçant son lieu d'arrivée dans la grotte de quelques mm ou la chute de la stalactite. Pour chaque échantillon, tous les prélèvements pour analyses sont repérés sur cet axe gradué non rectiligne en s'aidant des lamines de croissances. Pour toutes les concrétions, le zéro de cet axe est situé au sommet, par analogie avec les carottes marines, à l'exception de la stalagmite Max2 pour laquelle l'axe est gradué à partir de la base.

III-2 Observation pétrographique

L'observation pétrographique de la concrétion apporte de nombreux indices quant à l'histoire de la concrétion. Des études préalables mettent en valeur le fait que le type de pétrographie du spéléothème reflète ses conditions de précipitation en terme de saturation de l'eau en bicarbonate, vitesse et variabilité du débit, pureté de l'eau d'infiltration, équilibre isotopique eau/calcite (Couchoud, 2006; Frisia et al., 2000). La teinte permet de quantifier l'importance de la contamination détritique et la microporosité. Les discontinuités matérialisées par un changement soudain de pétrographie et/ou par un liseré argileux marquant des changements drastiques dans l'hydrologie et/ou les conditions de surfaces, et indiquent éventuellement un hiatus de croissance. L'occurrence d'une passée argileuse peut également être due à une inondation. En effet, les réseaux karstiques peuvent être momentanément obstrués par des formations argileuses et se déboucher sous l'effet de la pression liée à une rivière souterraine, qui peut avoir charrié ces particules argileuses jusqu'à l'endokarst.

L'observation pétrographique s'effectue dans un premier temps à l'échelle macroscopique sur la surface polie, à l'œil nu. Ceci permet entre autre de distinguer les zones plus ou moins contaminées par les particules argileuses, plus ou moins poreuses, les discontinuités majeures, les changements de pétrographie marqués. Elle permet également généralement de mettre en évidence les faciès/textures des fabriques cristallines : Palissadique, enchevêtré ou saccharoïde (Couchoud, 2006).

Lorsqu'elle est possible, une observation microscopique peut venir compléter la précédente ; elle permet entre autre l'identification de la fabrique cristalline qui apporte aussi des indications précieuses sur les conditions de formations. Ceci nécessite la réalisation de lames minces. Pour ce faire, la partie de l'échantillon que l'on souhaite observer, est découpée à la scie diamantée, de sorte à obtenir un petit bloc de 4 cm sur 2,5-3 cm. La surface plane est collée sur une lame de verre avec de l'araldite. Le temps de séchage est de 24 h à température ambiante. Le bloc, collé à lame, est ensuite scié à l'aide d'une scie diamantée plus fine (~1 mm d'épaisseur) de sorte à ce qu'il ne reste plus que quelques millimètres de carbonate. Dans notre cas, les lames ont ensuite été affinées et polies à la main sur des feuilles de carborundum à grains de plus en plus fins, puis sur un tour recouvert de suspension d'alumine de 1µm. L'observation des lames minces a ensuite été réalisé au microscope polarisant au Laboratoire IDES, Université Paris-Sud.

Six lames minces ont été réalisées au LSCE dans le cadre de notre travail :

- trois sur le carottage Vil-car-1 aux cotes $47,4 \pm 1,7$ cm (L1), $55,3 \pm 1,9$ cm (L2) et $73 \pm 1,8$ cm (L3) ;
- une sur chaque autre concrétion à la cote $24,95 \pm 3,1$ cm sur Vill4, à $10,5 \pm 2$ cm sur Chau-pl3, à $18,5 \pm 1,5$ cm sur Max2.

III-3 Datations U-Th

La possibilité de pouvoir donner un âge radiométrique absolu au spéléothème constitue l'avantage majeur de ce type d'archive paléoclimatique. La méthode U-Th permet de donner un cadre chronologique absolu au signal environnemental qui leur est couplé.

Deux types d'appareil ont été utilisés pour les mesures :

- le TIMS, thermo-ionisation mass spectrometer;
- le MC-ICP-MS, multi collector inductively coupled plasma mass spectrometer.

Les analyses se sont réparties entre ces 2 techniques comme suit:

34 TIMS dont :

- 20 sur le VG du GEOTOP, Montréal, Canada (K. Wainer, B. Ghaleb, D. Genty)
- 6 sur le Finnigan MAT 262 du LSCE, Gif-sur-Yvette, France (K. Wainer, N. Frank)
- 8 sur le ThermoFinniganTriton, Ecole et observatoire des sciences de la Terre (EOST), Strasbourg, France, Chimie effectuée au LSCE (K. Wainer, B. Kiefel, F. Chabaux)

30 MC-ICPMS dont

- 12 sur le ThermoFinnigan Neptune MC-ICPMS au SGS (School of Geographical sciences) de l'Université de Bristol, Grande Bretagne (D. Hoffmann, I. Couchoud)
- 18 sur le Nu instruments Ltd du Geological survey of Israel (GSI), Jérusalem, Israël (M. Bar Matthews)

Six datations réalisées à l'Open University (OU) de Milton Keynes, Grande Bretagne (L. Thomas, P. Van Calsteren) ont été mesurées comme suit : U sur TIMS Finnigan MAT 262 et Th sur Nu plasma MC-ICP-MS.

Ces analyses se répartissent selon les échantillons comme indiqué dans le tableau suivant :

| | MC-ICP-MS: | | TIMS | | | | total: |
|-----------|------------|-----|--------|-----------|------|----|--------|
| | SGSB | GSI | GEOTOP | EOST | LSCE | OU | |
| Vil-car-1 | | 18 | 14 | (1argile) | 2 | 5 | 39 |
| Vil14 | 12 | | | | 3 | | 15 |
| Max2 | | | | 7 | 1 | 1 | 9 |
| Chaupl3 | | | 6 | | | | 6 |

Tableau III.1 Répartition des analyses U-Th en fonction des échantillons, du type de spectromètre utilisé et du laboratoire dans lesquelles elles ont été réalisées.

Ces deux appareils n'ont pas la même sensibilité et ni le même besoin en matière. Par conséquent la préparation des échantillons varie un peu d'une technique à l'autre. Je m'attache ici à décrire la méthode que j'ai le plus pratiquée au GEOTOP, au LSCE et à l'EOST. Je donnerai des indications quant aux variantes des autres méthodes utilisées par les différents laboratoires mais le principe reste le même.

III-3-1 Echantillonnage

L'échantillonnage destiné aux analyses U-Th s'effectue à l'aide d'une micro-scie diamantée au niveau de l'axe de croissance, soit sur la surface non polie pour ne pas « faire de trou » qui nuirait à l'échantillonnage pour les analyses des isotopes stables, soit sur la surface polie (après l'échantillonnage pour les analyses des isotopes stables), dans les zones où la composante détritique est la plus faible possible. Ce dernier critère est peu évident à respecter pour la datation de la base de la concrétion : les bases sont souvent en riches en particules argileuses, notamment pour les spécimens ayant poussé sur des remplissages.

Les premiers échantillons prélevés en vue des datations sont en général situés à proximité de la base et du sommet de manière à avoir un ordre d'idée de l'intervalle de temps couvert par la période de croissance de la concrétion. Les autres prélèvements sont effectués à des points stratégiques souvent définis par la pétrographie comme de part et d'autres des discontinuités visibles, à proximité des changements de direction de l'axe de croissance. D'autres séries de datations sont fréquemment réalisées une fois le profil des isotopes stables obtenus, de façon à mieux contraindre la chronologie des événements climatiques enregistrés au sein de ces derniers.

Des échantillons de 1-4 g sont nécessaires pour les analyses TIMS et de l'ordre de 1 g pour les analyses MC-ICP-MS. De telles masses peuvent sembler importantes, en effet, si la vitesse de croissance est lente un échantillon de quelques grammes peut recouvrir un intervalle de temps relativement large ; mais les concrétions du Sud et du Sud-Ouest de la France sont assez pauvres en U (20-650 ppb ^{238}U) ce qui explique la nécessité d'une telle quantité de matière.

III-3-2 Extraction et purification chimique de l'uranium et du thorium

Une fois pesés, les échantillons souvent à l'état de morceaux, sont dissous à l'acide nitrique dans des béchers contenant une masse connue d'un traceur comportant les isotopes artificiels ^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U dont la concentration est également connue. Une fois le pH ramené à zéro, quelques gouttes de solution de fer sont ajoutées. Grâce à l'ajout de quelques gouttes de NH_4OH , le fer précipite à pH basique (7-9) sous forme de colloïdes dans les interstices desquels l'U et le Th vont se loger pendant une convection sur plaque chauffante. La

centrifugation d'une telle solution permet la séparation entre les éléments que l'on cherche à analyser (U, Th) et les autres c'est-à-dire essentiellement Ca et Mg. La séparation de l'U et du Th ainsi que leur purification a lieu grâce à des colonnes chargées de résines échangeuses d'ions type Biorad AG 1X8. Si tout se passe bien, une telle chimie prend 5 jours (Frank et al., 2006; Genty et al., 2003; 2006).

III-3-3 Analyse au spectromètre de masse

Pour la mesure par TIMS, l'échantillon d'U d'une part, de Th d'autre part, sont ensuite déposés sur des filaments de rhenium (Re) dégazés et recouverts de graphite ; une seconde couche de graphite est ajoutée par-dessus. Le graphite facilite en effet l'ionisation de l'échantillon. Les filaments sont ensuite fixés sur des carrousels avant d'être placés dans la source à thermo-ionisation du spectromètre. Une fois le système sous vide, le passage d'un courant électrique dans le filament de rhenium permet de le chauffer à des températures de l'ordre de 1000 à 2000°C ce qui provoque l'évaporation et l'ionisation des éléments qui s'y trouvent (méthode du simple filament). Dans le cas de l'U et du Th des ions positifs sont émis. Les ions ainsi créés sont accélérés sous une tension électrique, puis focalisés grâce à un jeu de lentilles. Le faisceau traverse ensuite un champ magnétique qui sépare et oriente les trajectoires des ions en fonction de leurs masses respectives. Les isotopes n'étant pas suffisamment abondants pour être collectés par les cages de Faraday, sont déviés de façon à ce qu'ils continuent leur trajectoire dans le tube après l'aimant. Ils sont ensuite décomptés par un détecteur Daly ou un multiplicateur d'électrons.

Pour le MC-ICP-MS, le protocole appliqué est souvent plus court : la séparation sur colonne s'effectue directement après l'attaque acide et la purification n'est pas nécessaire. Pour cette technique, la fraction mesurée n'a pas besoin d'être aussi pure que pour la méthode TIMS : cette dernière nécessite une fraction dénuée de particules intruses qui pourraient nuire à l'ionisation sur le filament. La solution est ensuite dirigée via un capillaire jusqu'au nébuliseur qui transforme la solution en aérosols dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres. Les plus gros décantent dans la chambre de nébulisation, les plus petits sont entraînés par un flux d'argon gazeux vers le plasma d'argon émis par la torche et dans lequel ils vont être ionisés. La séparation et la mesure sont ensuite similaires à ce qui se passe pour un TIMS.

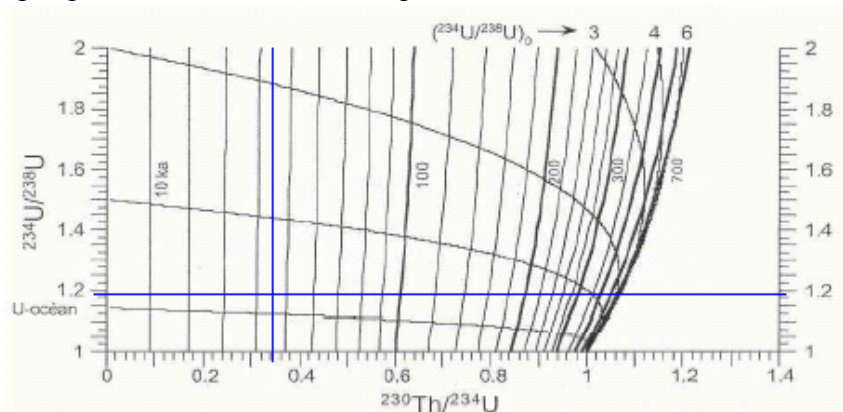
Selon les laboratoires, le traceur est double ^{229}Th , ^{236}U (GSI, SGSB, OU) ou triple ^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U (LSCE, GEOTOP), la coprécipitation d'hydroxydes de fer n'est pas systématique, et la chimie peut comporter des variantes selon le type de résine et de molarité des acides disponibles dans le laboratoire.

III-3-4 Calcul d'âge U- ^{230}Th

L'équation générale du déséquilibre est la suivante :

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right) = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \right) \times \left[1 - e^{-\lambda_{230}t} \right] + \left[1 - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{234}\text{U}} \right) \right] \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left[1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right]$$

Une fois en possession des rapports d'activités $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ et $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ de l'échantillon, les périodes de demi-vie (λ) étant connues, on résout cette équation soit par calcul itératif soit graphiquement en utilisant l'abaque suivant.



Exemple
d'application :

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = 0,345$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,2$$



Age \approx 45 ka

Figure III. 1 Abaque permettant d'obtenir l'âge d'un échantillon, connaissant ses rapports d'activité $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ et $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'après (Ku, 1976).

Les constantes de désintégrations utilisées dans ce manuscrit sont $9,1577 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ pour ^{230}Th , $2,826 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ pour ^{234}U (Cheng et al., 2000), et $1,55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ pour ^{238}U (Begemann et al., 2001).

Les âges, erreurs et données corrigées ont été calculées à l'aide du programme ISOPLOT3 (Ludwig, 2003) ou à l'aide des programmes de calcul personnels de D. Hoffmann pour les données provenant du SGS et N. Frank pour les données LSCE (Frank et al., 2006; Hoffmann et al., 2007).

III-3-5 Analyses du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'argile

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il peut être nécessaire d'effectuer une correction du ^{230}Th originel, arrivé adsorbé sur des particules argilo-détritique et ne provenant pas de la désintégration de l'U dans le spéléothème. Dans le cas de la grotte de Villars, nous avons réalisé la mesure du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'argile de la grotte, afin de pouvoir l'utiliser comme hypothèse de correction.

L'attaque acide (HNO_3 , HCl , HClO_4) de l'argile a été réalisée avec l'aide de A. Gorgiotis et J.L. Reyss au LSCE (protocole en annexe). La séparation chimique s'est ensuite effectuée en suivant le protocole classique sur colonnes échangeuses d'ions.

La mesure du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'argile est difficile à réaliser. En effet, ce rapport est infime dans l'argile et le nombre d'atome de l'isotope 232 par rapport au 230 est tel, que la mesure du 230 est perturbée. La mesure n'est donc réalisable avec précision que sur les spectromètres de masse dernière génération, équipés de filtre à énergie RPQ (retarding potential quadrupole). C'est le cas du ThermoFinniganTriton de l'EOST à Strasbourg sur lequel, la mesure dont nous disposons aujourd'hui a été réalisée en collaboration avec B. Kiefel et F. Chabaux.

III-4 Analyses des isotopes stables de la calcite ($\delta^{13}\text{C}_c$, $\delta^{18}\text{O}_c$)

III-4-1 Echantillonnage

La collecte des échantillons destinés aux analyses des isotopes stables de la calcite s'effectue grâce à une microperceuse équipée d'une mèche de 0,5 à 0,7 mm en carbure de tungstène. Ce prélèvement a lieu sur la face polie de la concrétion, le long de l'axe de croissance avec un pas variant de 0,5 à quelques millimètres selon le spéléothème concerné et la résolution souhaitée.

En vue du test de Hendy destiné à vérifier si la précipitation de la calcite a bien eu lieu à l'équilibre isotopique, des doublons latéraux ont été réalisés pour diverses cotes sur les concrétions étudiées. La réalisation de ces doublons latéraux pour ce test est difficile car elle nécessite l'existence de lamines bien visibles, propres et continues. Sur les stalagmites, la forme concave des niveaux de croissance s'affinant sur les bords augmente encore la difficulté, d'où le faible nombre de tests réalisés. De plus, dans les zones où la composition isotopique est très variable, il suffit que l'échantillonnage, qui est manuel soit très légèrement déporté au-dessus ou au-dessous de la lamine visée pour qu'apparaissent des variations significatives du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ qui pourraient amener à conclure que la précipitation n'a pas eu lieu à l'équilibre.

Bien qu'il ne s'agisse pas du test de Hendy à proprement parler, nous avons également prélevé de la poudre de carbonate le long d'axes de croissance « secondaires » ou « adjacents » sur certains tronçons. Il arrive en effet qu'il soit mal aisé de visualiser l'axe de croissance et nous avons pour la stalagmite Max2 fait l'expérience d'échantillonner le long de deux axes qui nous semblaient pertinents. Nous verrons que l'écart entre les deux profils obtenus est négligeable.

III-4-2 Analyse au spectromètre de masse

50-60 μg de poudre de carbonate sont pesés et disposés dans des plots en inox, puis recouverts d'une bille pour éviter que la poudre ne s'en échappe. Une série comporte en général 20 échantillons et 12 aliquotes du standard interne « MARGO », lui même calibré en fonction du NBS19 (National bureau of standards). L'appareil utilisé pour la mesure est le spectromètre de masse VG Optima localisé au LSCE qui fonctionne en flux continu. Une fois le vide réalisé dans le système, les plots tombent successivement toutes les demi-heures dans un bain d'acide orthophosphorique à 90°C. L'analyse des isotopes du carbonate est réalisée sur le CO_2 gazeux produit par la réaction suivante :



La totalité du carbone passe dans le dioxyde de carbone. Le ^{13}C mesuré pour le gaz au spectromètre de masse est donc celui de la calcite. En revanche, les 3 atomes d'oxygène du carbonate se répartissent au cours de cette réaction entre l'eau et le CO_2 . L'acide n'échange pas d'oxygène avec le CO_2 . Il y a donc un fractionnement et le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré par le spectromètre n'est pas directement celui de la calcite. Toutefois, ce fractionnement est constant à une température donnée (Pour la calcite, $1000 \ln \alpha = 10,20$ à 25°C (Friedman and O'Neil, 1977)). Les données acquises sont mesurées par rapport au standard NBS-19, puis

recalculées par rapport au standard PDB aussi bien pour les isotopes du carbone que pour ceux l'oxygène.

Au cours de la série de mesures, le système monté en « dual inlet », permet de mesurer alternativement le CO₂ provenant de l'attaque acide de la poudre de carbonate ou du standard et du CO₂ provenant d'une bonbonne de référence.

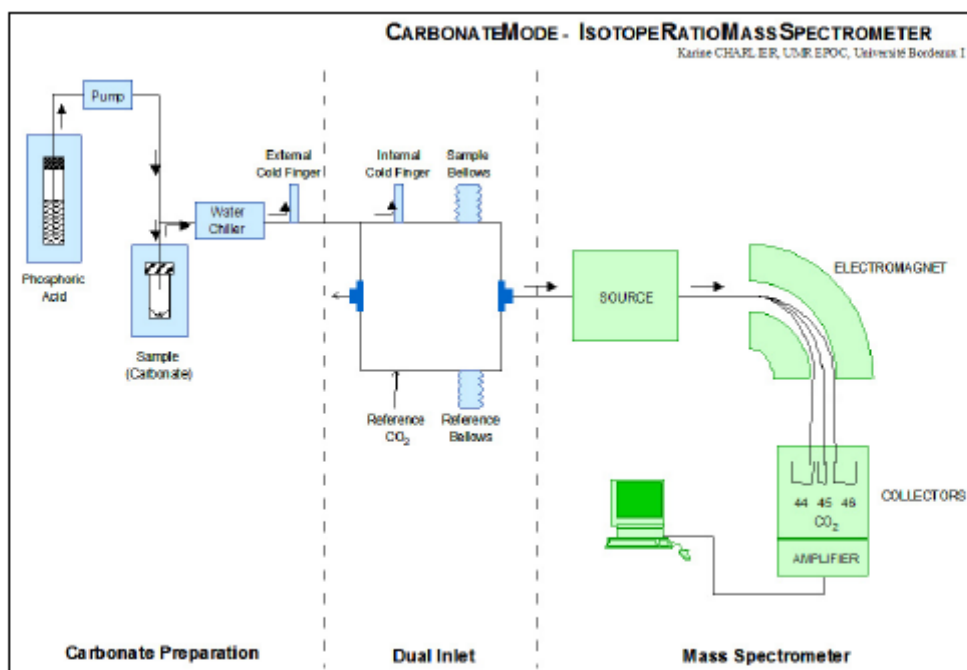


Figure III. 2 Schéma de principe de fonctionnement du spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des isotopes stables (extrait de (Couchoud, 2006))

D'après l'équation (1), 1/3 des atomes oxygène de CaCO₃ ne part pas dans la phase gazeuse du CO₂ mais reste dans les molécules d'eau qui peuvent interagir avec l'acide. A leur tour les molécules d'acides peuvent échanger leur oxygène avec l'échantillon suivant et donc fausser la mesure de sa composition isotopique. Pour pallier à ce problème, des standards sont répartis dans la série afin de pouvoir corriger cet « effet mémoire » lié au bain d'acide commun à tous les échantillons.

La précision des mesures est de 0,05 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et 0,08 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$.

III-5 Analyses des éléments traces

Dans le cadre de cette thèse, l'analyse des éléments en traces a été réalisée sur deux tronçons du carottage Vil-car-1 uniquement et les mesures ont été faites sur les reliquats des poudres prélevées en vue de l'analyse des isotopes stables. Cette étude des éléments traces a été motivée par la découverte d'un signal climatique fort et/ou où nous trouvons des difficultés à construire un modèle d'âge à partir des datations pour le tronçon le plus profond.

Pour ce type de mesure, chaque aliquote a été dissout dans de l'acide nitrique à 0,1 mol/L de sorte à obtenir une solution de concentration proche de 40 ou de 20 ppm de Ca²⁺. Les concentrations de divers éléments en traces de cette solution sont ensuite dosées par un Varian Vista Pro AX ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission

Spectrometry) du LSCE. La solution est introduite dans l'appareil grâce à une pompe péristaltique qui conduit au nébuliseur qui transforme la solution en microgouttelettes de l'ordre de quelques microns. De l'argon sous forme gazeuse les dirige vers une torche où le plasma ionise les éléments contenus dans l'échantillon. Lorsque les ions ainsi obtenus retournent de leur état excité à leur état stable, ils émettent un photon caractéristique de l'élément. C'est ainsi que le plasma émet un spectre propre à sa composition, détecté optiquement. La précision des mesures est de l'ordre du pourcent à un sigma pour les éléments classiques comme le Mg, le Sr et le Ca.

L'ICP-AES est étalonné chaque jour à l'aide de solutions standards de concentration connue en Ca, Mg, Sr, Fe, K, Al, Ba, Li, Mn, Na, Ti, Zn, ce qui permet de calibrer les concentrations en éléments.

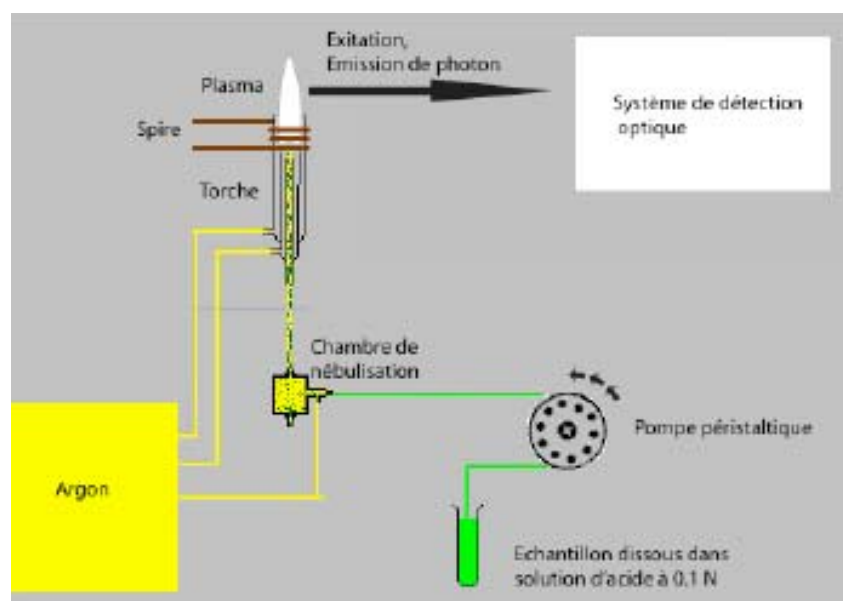


Figure III. 3 Schéma du principe de fonctionnement de l'ICP-AES (extrait de (Cléroux, 2007))

III-6 Analyses de la luminescence de l'échantillon

La luminescence des spéléothèmes permet grâce à une approche rapide et non destructive la détermination des caractéristiques de la matière organique incorporée dans la calcite et sa quantité relative. Cette méthode est basée sur l'émission lumineuse émise par le retour d'un photon à son niveau d'énergie habituel après avoir été excité par une source UV. Si l'émission est uniquement simultanée à l'excitation, on parle de fluorescence tandis qu'on l'appellera phosphorescence si l'émission est retardée, en général de quelques secondes à quelques minutes (Shopov, 2004).

Pour cela, nous avons utilisé la sonde fibre optique spectrophotomètre focalisée Varian Cary Eclipse avec un faisceau de $\sim 0,1$ mm disponible à l'école de Géographie, sciences de la Terre et de l'environnement de l'université de Birmingham. Cet outil est capable de scanner à la fois les longueurs d'onde d'excitation et d'émission et permet d'obtenir des informations sur l'intensité et la longueur d'onde de la fluorescence. La fluorescence est excitée entre 300 et 390 nm (longueurs d'ondes courtes, Ultra-Violet) et l'émission est mesurée entre 315 et 475 nm. Ce système permet d'obtenir une représentation complète des caractéristiques de la fluorescence en une fois, ceci sous la forme d'une matrice $\lambda_{\text{excitation}}-\lambda_{\text{émission}}$ dans lequel

l'intensité de la fluorescence est présentée comme une fonction de la longueur d'onde sur un axe et la longueur d'onde d'émission sur l'autre axe (Baker et al., 1998; Baker and Genty, 1999). Le logiciel fournit un graphe où les axes sont X, $\lambda_{\text{émission}}$, Y, $\lambda_{\text{excitation}}$ et Z est l'axe de référence pour l'intensité, représenté grâce à un code couleur, évitant les complications de lisibilité liées au 3D. Le couple de longueurs d'onde $\lambda_{\text{excitation}}$ - $\lambda_{\text{émission}}$ de la fluorescence est mesuré au point où l'intensité est la plus élevée dans le graphe. Les intensités les plus fortes pour chaque point ont été mesurées pour des longueurs d'onde d'excitation de ~ 350 nm. Par conséquent, la luminescence observée est bien celle de matière organique. D'autres centres de luminescence peuvent en effet exister dans les spéléothèmes mais leur excitation se fait à des longueurs d'onde différentes.

Nous avons effectué les mesures de ces trois paramètres ($\lambda_{\text{excitation}}$, $\lambda_{\text{émission}}$, intensité) avec un pas allant de 0,2 à 0,5 cm, le long d'un axe rectiligne le plus près possible de l'axe de croissance déterminé au moment de l'échantillonnage des isotopes stables. L'échantillon est fixé sur un rail, au cours de l'analyse du profil qui s'effectue automatiquement. La réalisation de ces profils nous permet de voir l'évolution de ces paramètres au cours de la croissance de la concrétion.

III-7 Analyses des inclusions fluides

Des échantillons de quelques grammes ont été prélevés sur le tronçon du carottage Vilcar-1 où la plus forte variation du $\delta^{18}\text{O}_c$ a été détectée et expédiés à H. Vonhof à l'Université libre (Vrije Universiteit) d'Amsterdam (Pays-Bas) en vue d'analyse de la composition isotopique des inclusions fluides. Cette méthode est décrite dans ((Vonhof et al., 2006) and in prep.). En bref, quelques centaines de milligrammes d'échantillon sont broyés à 130°C . Le gaz obtenu est ensuite piégé sur un doigt froid avant de subir un réchauffement flash et d'être entraîné par un flux continu d'He vers le réacteur d'un spectromètre de masse Finnigan TC-EA classique pour l'analyse de la composition isotopique. La principale difficulté consiste à bien extraire et analyser l'intégralité de l'eau des inclusions fluides. Si une proportion même mineure reste liée aux brisures de calcite ou dans la ligne d'extraction, la composition isotopique mesurée est biaisée et ceci peut entraîner des contaminations des analyses suivantes. Par ailleurs, un volume d'eau minimal est nécessaire à la mesure. Il s'agit donc de broyer une quantité de calcite suffisante.

III-8 Analyses du Δ_{47} de la calcite du spéléothème

De la poudre de concrétion prélevée approximativement sur le même tronçon que les aliquotes destinés à l'analyse des inclusions fluides a été envoyée à M. Daëron, H. Affek et l'équipe de J. Eiler à Caltech (USA). Le protocole expérimental dont nous donnons ici les grandes lignes est décrit dans (Ghosh et al., 2006). Quelques milligrammes de carbonate sont dissous à l'acide phosphorique anhydre. Le CO_2 émis par cette réaction est ensuite purifié par piégeage cryogénique et chromatographie en phase gazeuse de sorte à éliminer les traces d'eau et les interférents isobariques de la masse 47. La composition du CO_2 produit par la digestion de l'échantillon est ensuite analysée et comparée à celle d'un gaz de référence introduit en « dual inlet » (d'après (Daëron et al., 2008)).

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV-1 Le carottage de plancher Vil-car-1

IV-1-1 Description pétrographique de l'échantillon Vil-car-1

IV-1-1-1 Observation macroscopique de Vil-car-1

La pétrographie le long du carottage Vil-car-1 est très variable (Figure. IV.1). Dans certaines zones, la calcite est translucide sombre et de teinte grise relativement uniforme, impliquant qu'elle est compacte, dense et pure. On parlera dans ce cas de DCC (*dark compact calcite*) par analogie avec l'étude de (Genty et al., 1997). Dans d'autres, la calcite est blanche opaque, témoignant de sa porosité plus importante par rapport au type précédent. On parlera de WPC (*white porous calcite* (Genty et al., 1997)). Cette dernière est nettement laminée par endroit. Des nuances brunes apparaissent lorsque la concentration en éléments détritiques est importante.

Dans deux intervalles, des vacuoles centimétriques dans lesquelles, les cristaux ont des extrémités automorphes, évoquent des minigours (Genty, 1992). Ce type de cristallisation a probablement eu lieu sous un film d'eau épais. On discerne nettement deux zones à forte composante argileuse entre les cotes 24,3 et 42 cm ainsi qu'entre 98,3 et 109,5 cm. Il s'y intercale quelques bancs plus propres de calcite blanche poreuse laminée. Une hypothèse probable pour expliquer une arrivée massive mais limitée dans le temps de particules argileuses sur ce plancher est qu'elles auraient pu être apportées par les crues de la rivière souterraine qui coulait encore il y a quelques années dans les galeries inférieures de la grotte de Villars. A l'œil nu, surtout dans les zones où la calcite est compacte, on distingue de gros cristaux allongés dans le sens de la croissance. Ce type de faciès cristallin identifiable à l'observation macroscopique, est dit palissadique (Kendall and Broughton, 1978).

De part son épaisseur et la variabilité de la pétrographie observée à cette cote, d12,5 est la discontinuité la plus marquée du carottage: elle est matérialisée par une alternance sur ~1 cm de veines de calcite sombre, compacte et pure, de fines séquences de calcite blanche poreuse laminée et de liseraiés riches en matériaux argileux.

On notera que le carottage s'est brisé naturellement à proximité des zones argileuses mais également dans certaines zones calcitiques à 60,6 cm, 77,7 cm et 86,5 cm, qui peuvent être considérées comme des zones naturelles de faiblesse.

IV-1-1-2 Observation microscopique de Vil-car-1

L'essentiel des fabriques cristallines du carottage Vil-car-1 a pu être identifié grâce à trois lames minces (Figure IV.1) :

- L1 recouvre la zone entre les cotes 45,6 et 49,10 ;
- L2 entre 53,40 et 57,20 ;
- L3 entre 71,10 et 74,8 cm/sommet.

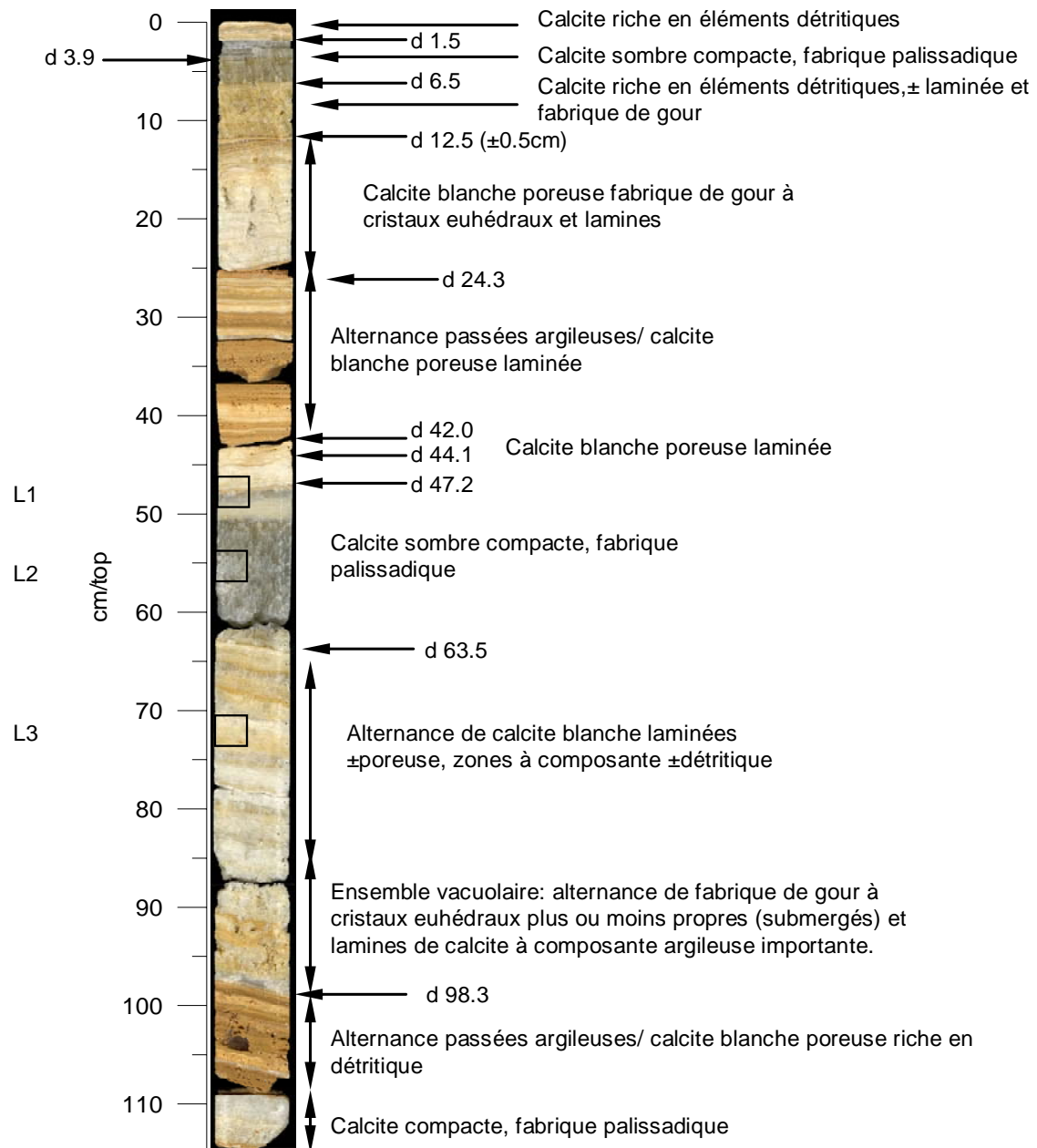


Figure IV. 1 Section polie du carottage Vil-car-1 et description des différents types de dépôts
 Les discontinuités sont identifiées par le code suivant : d + cote en cm. Les localisations des lames minces sont matérialisées sur la carotte et le nom de chacune est indiqué sur la gauche de la planche.

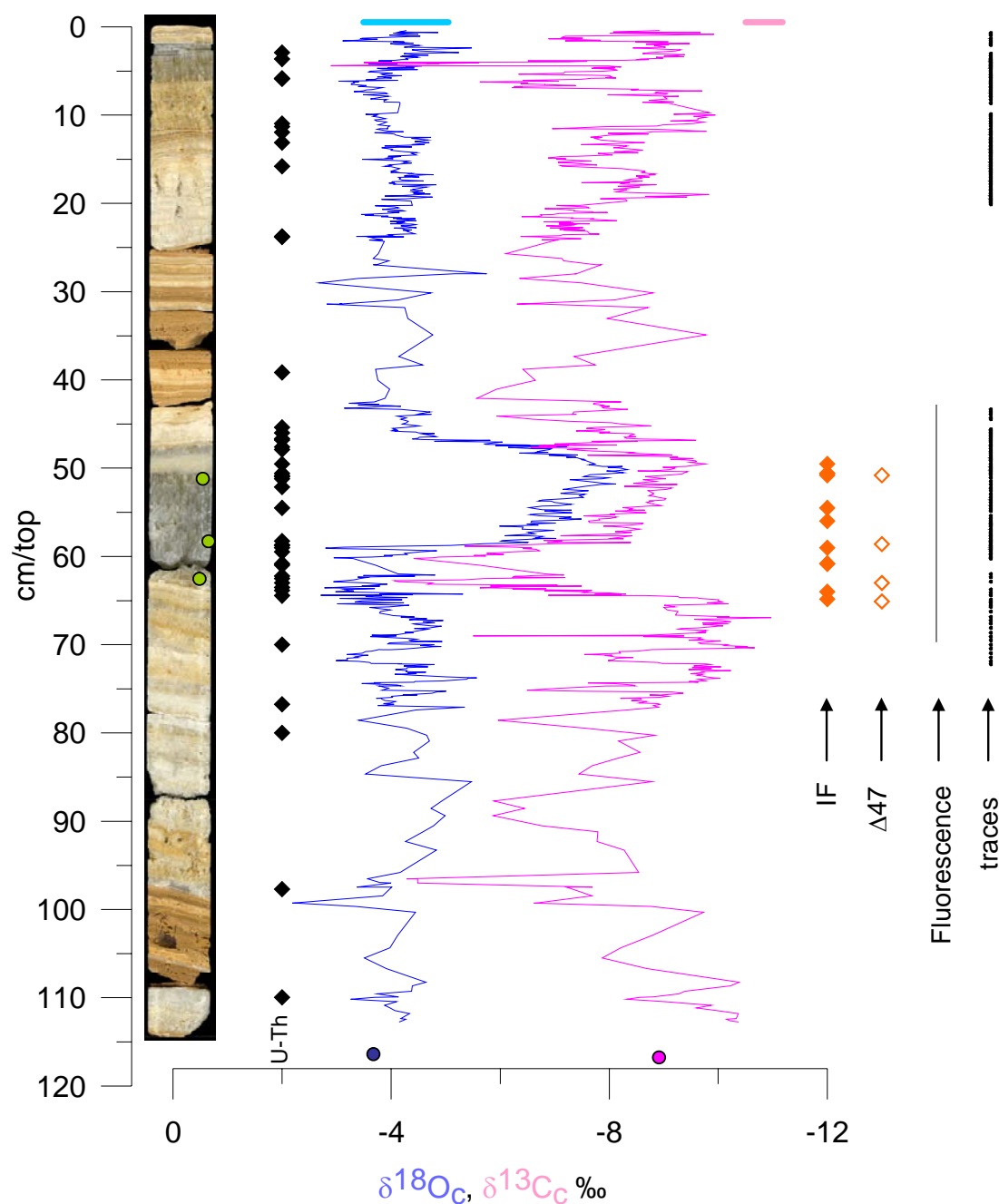


Figure IV. 2 Ensemble des analyses réalisées sur Vil-car-1

Les rectangles au sommet de la carotte représentent les données de la calcite moderne dans les galeries inférieures, les points bleu et rose en bas du profil correspondent à la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ et du $\delta^{13}\text{C}$ de l'argile de la grotte de Villars, les points verts apparaissant sur le carottage désignent l'emplacement où les observations MEB ont été réalisées. Les compositions isotopiques de l'argile et du carbonate sont données en ‰PDB dans tous les graphiques de ce mémoire. IF : inclusions fluides.

Note : Pour tout ce paragraphe, le haut des photographies est orienté, vers le sommet du carottage.

L'observation du carottage au microscope polarisant permet de mettre en évidence que la concrétion est composée en majorité de cristaux allongés dans le sens de croissance dont les limites sont rectilignes, dont l'extinction est uniforme (Figures IV.3, IV.4, IV.5). La fabrique cristalline dominante est donc colonnaire allongée (Frisia et al., 2000; Kendall and Broughton, 1978).

La lame L1 (Figure IV.3) a été réalisée dans une zone où plusieurs fabriques pétrographiques sont visibles à l'échelle macroscopique : calcite laiteuse poreuse où les lamines sont peu visibles, calcite dense sombre compacte (DCC), discontinuité marquée par un liserai argileux, et calcite blanche poreuse (WPC) laminée.

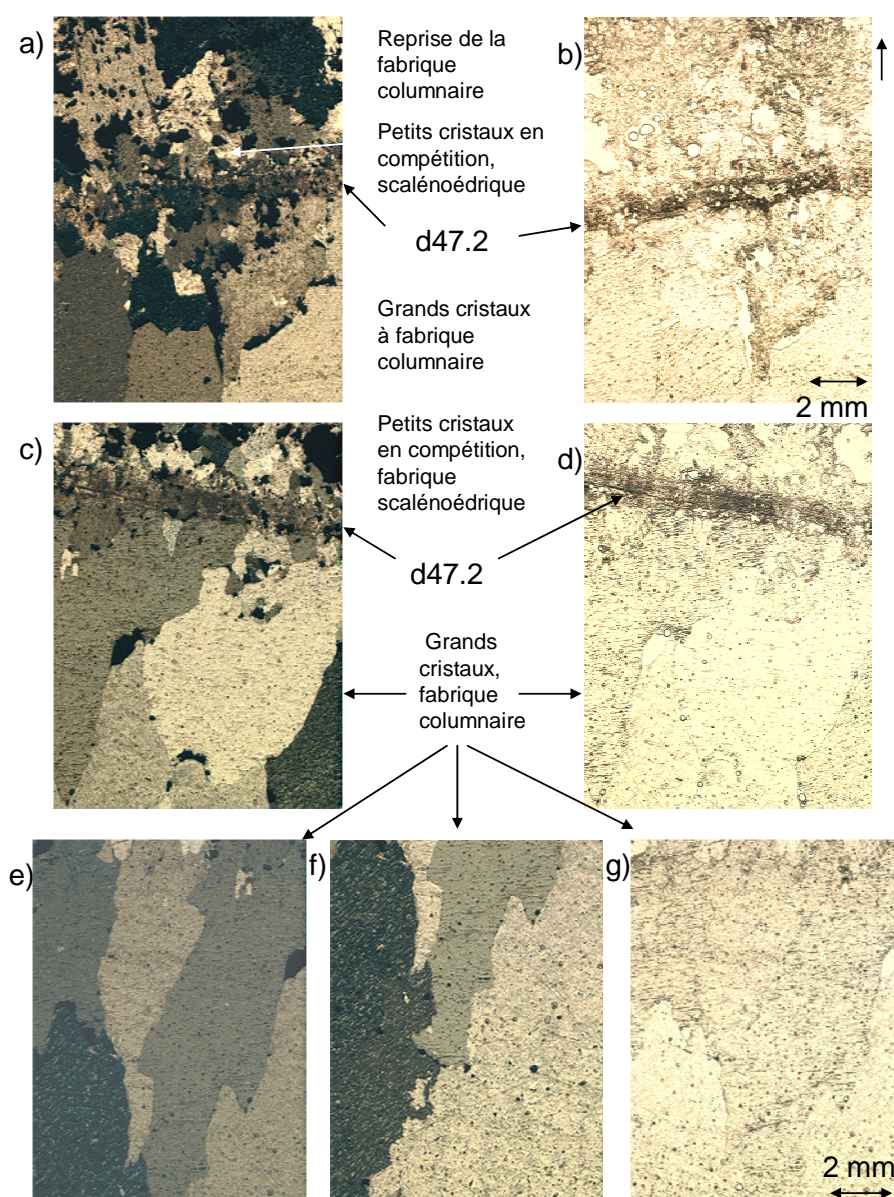


Figure IV. 3 Lame mince L1 du carottage Vil-car-1 (45,6-49,10cm/sommet) : image composite autour de la discontinuité d47,2 : lumière polarisée pour a, c, e , f, naturelle pour b, d, g

On observe de grands cristaux palissadiques à fabrique colonnaire (~largeur < 5 mm, longueur > 12 mm) qui s'interrompent brusquement au niveau de la discontinuité d47,2 (Figure IV. 3). Cette dernière est constituée de lits riches en éléments détritiques et sert de surface de nucléation pour une nouvelle génération de cristaux pluridirectionnelle. Juste au-dessus de la surface de nucléation, on observe un grand nombre de cristaux de petites tailles qui sont en compétition de croissance: seuls quelques uns d'entre eux évoluent en grands cristaux palissadiques à fabrique colonnaire visibles dans le haut des photos a et b (Figure IV. 3).

La lame L2 (Figure IV.4) provient de la zone où la calcite est dense, sombre et compacte (WPC) et où on distingue à l'œil nu de grands cristaux palissadiques.

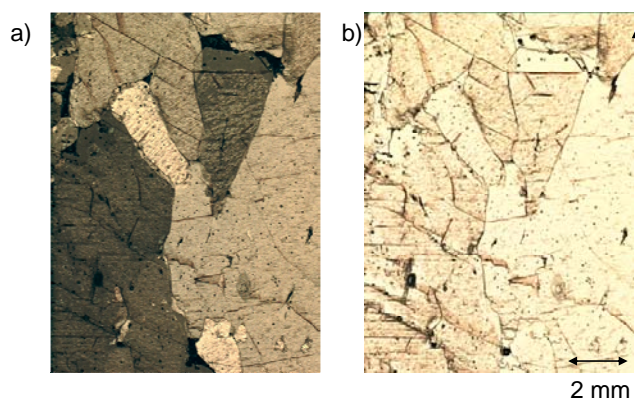


Figure IV. 4 Lames minces L2 du carottage Vil-car-1 (53,4-57,20 cm/sommet) : a, lumière polarisée, b, lumière naturelle

L'observation au microscope polarisant de la zone sombre compacte du carottage montre des cristaux de grandes tailles aux limites sub-rectilignes, typiques d'une fabrique bien palissadique colonnaire.

La lame L3 (Figure IV.5) provient de la partie inférieure du carottage, généralement plus blanche, poreuse (WPC) et laminée où les passées argileuses sont fréquentes.

On y observe de grands cristaux palissadiques (>1mm de large, plusieurs mm de long) à fabrique colonnaire, un peu plus grand et régulier dans le haut que dans le bas de la lame. Les particules argileuses sont incluses dans les grands cristaux et ne sont pas associées à une perturbation ou à une cessation de leur croissance contrairement à ce qui se passe pour L1.

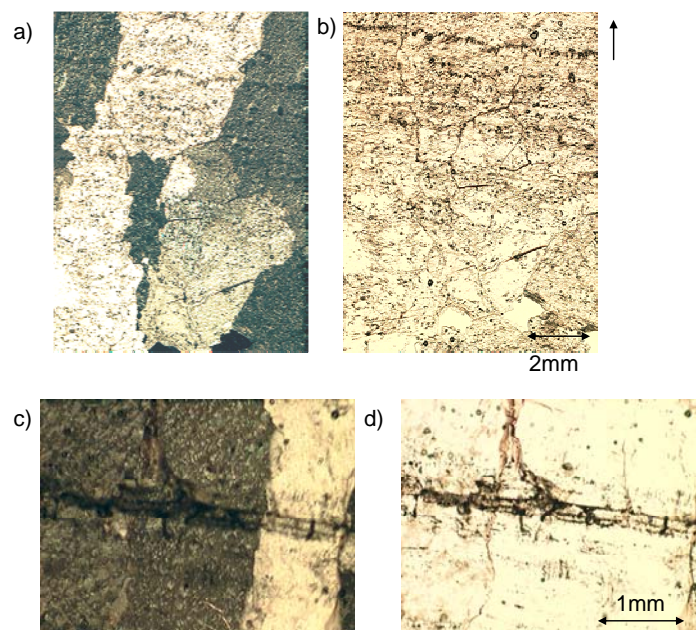


Figure IV. 5 lame mince L3 du carottage Vil-car-1 (71,10-74,80cm/sommet). Image composite : a et c en lumière polarisée, b et d en lumière naturelle.

Ainsi la discontinuité d47,2 correspond à une perturbation plus importante que celle qui a accompagné les dépôts argileux visibles dans la lame L3. Il est donc probable que le d47,2 soit liée à une véritable cessation de croissance pendant un certain laps de temps, ayant entraîné la nucléation d'une nouvelle génération de cristaux sur une discontinuité argilo-détritique de ~1 mm d'épaisseur, tandis que les lits argileux, plus fins et plus nombreux et répartis sur L3 seraient davantage liés à des épisodes moins dramatiques mais plus récurrents. Ils peuvent être liés à des inondations, à des ralentissements de croissance, suffisamment peu importants pour que la croissance du cristal ne soit pas perturbée.

IV-1-1-3 Conclusion sur la pétrographie de Vil-car-1

La pétrographie dominante du carottage est une calcite palissadique dont la fabrique cristalline est de type colonnaire allongée. On trouve également plusieurs occurrences de minigours et de zones riches en particules argileuses. La porosité le long de cet échantillon est variable. Au niveau des discontinuités, on observe deux types de faciès :

- des particules détritiques intégrées dans le réseau cristallin sans perturbation de la croissance ;
- une perturbation liée au dépôt de particules détritiques plus forte que celle liée au premier faciès avec l'apparition d'une nouvelle génération de cristaux.

IV-1-2 Profil isotopique en oxygène et en carbone du plancher Vil-car-1

Les poudres destinées aux analyses des isotopes stables et à celles des traces ont été prélevées sur un axe rectiligne localisé à un centimètre du bord droit de la face polie du carottage (Fig. IV.2). La résolution spatiale est de un point tous les 0,5 à 2 mm sur les tronçons suivant : 0-24,3 ; 42-80 ; 109-114 cm/sommet. Entre 80 et 93,5 cm/sommet, elle est

beaucoup plus variable (de 0,7 à 2,5 cm) du à des difficultés d'échantillonnage liées à la présence de vacuoles. Dans les zones très argileuses, la résolution varie de 0,05 cm dans les parties les plus blanches et donc les plus riches en calcite jusqu'à 2,5 cm dans les parties les plus contaminées par des éléments détritiques.

IV-1-2-1 $\delta^{18}\text{O}_c$: un pic négatif spectaculaire

Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}_c$ du carottage oscillent entre -5,5 et -2,7 ‰ tout au long du carottage à l'exception d'un pic négatif qui se détache sensiblement de tout le reste de l'enregistrement dans la mesure où il correspond au total à **un appauvrissement de plus de - 5 ‰** (Figures IV.2 et IV.6, attention : les échelles isotopiques sont graduées dans l'ordre inverse). Ce pic est dissymétrique ; l'appauvrissement comprend en effet trois étapes :

- 1) une oscillation que nous rattachons ici au « pic » par analogie au comportement de la composition isotopique du carbone (voir paragraphe suivant) : de 60,15 à 59,35 cm/sommet, on observe une décroissance du $\delta^{18}\text{O}_c$ de -2 ‰, suivie entre 59,35 et 59,05 cm/sommet, d'un enrichissement d'amplitude identique. Cette oscillation rappelle celle du Bølling-Allrød-Younger Dryas (BA-YD), au cours de la dernière déglaciation ;
- 2) une chute abrupte de -3,65 ‰ en 0,55 cm, entre les points 59,10 cm/sommet (-2,89 ‰) et 58,45 cm/sommet (-6,54 ‰) ;
- 3) une diminution plus progressive jusqu'à -8,34 ‰ à la cote 50,15 cm/sommet. Elle est ponctuée d'oscillations relativement régulières de 0,8 ‰ d'amplitude ($\sigma = 0,1$ ‰) à peu près tous les 0,73 cm ($\sigma = 0,1$ cm).

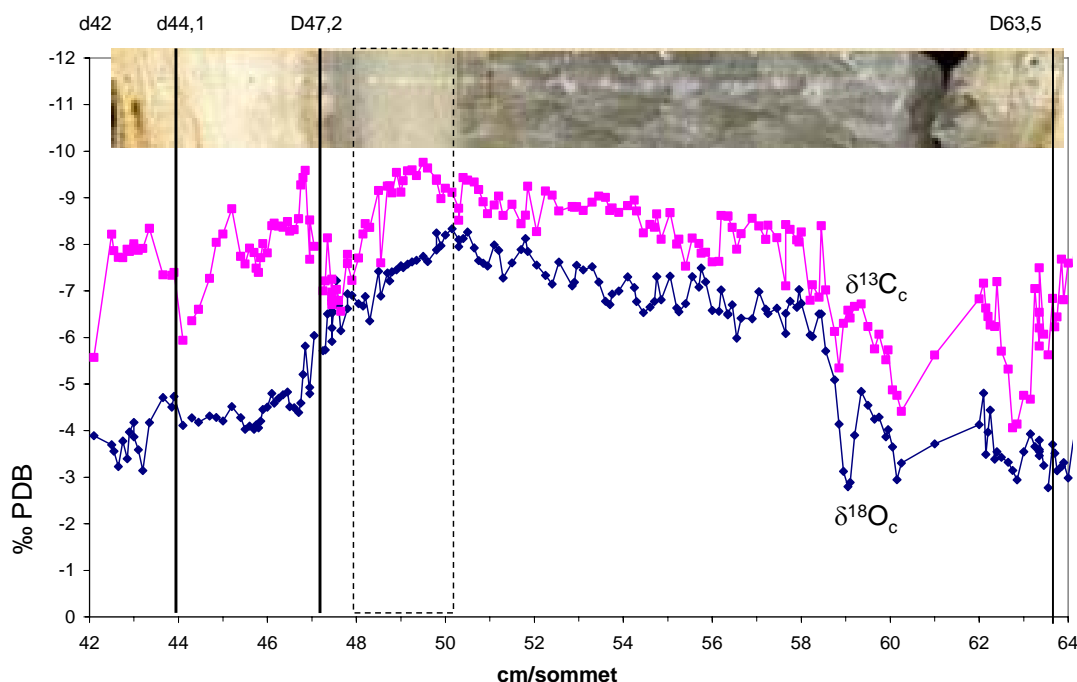


Figure IV. 6 Profil isotopique de Vil-car-1 entre 42 et 70 cm/sommet. Les traits verticaux indiquent les principales limites pétrographiques (d+cote : discontinuité)

L'enrichissement qui le suit est relativement rapide : il débute par une phase d'enrichissement progressif de +0,3 ‰ entre les cotes 49,5 et 48,8 cm/sommet suivie d'une phase plus abrupte mais aussi plus irrégulière entre 48,8 et 46,7 cm ramenant les valeurs de la composition isotopique de l'oxygène de -7,4 à -4,4 ‰ (Figures IV.2 et IV.6).

IV-1-2-2 $\delta^{13}\text{C}_c$: une variabilité de plus forte amplitude

Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil-car-1 varient -11 à -2,9 ‰. Les structures des variations de $\delta^{13}\text{C}_c$ sont facilement déterminables (Figures IV.2 et IV.6). De la base au sommet de la carotte, on distingue :

- une phase d'enrichissement de -10,4 ‰ à la toute base de la carotte à -5,9 ‰ à 87,7 cm/sommet ;
- une phase dont la tendance globale est à l'appauvrissement jusqu'à 65,35 cm où le $\delta^{13}\text{C}_c$ dépasse les -10 ‰, il existe toutefois des phases courtes d'appauvrissement de ~2 ‰;
- une phase d'enrichissement abrupte (+6 ‰) autour de la discontinuité d63,5 (+3,8 ‰ avant d63,5 ; +2,4 ‰ après) : à 62,80 cm/sommet, le $\delta^{13}\text{C}_c$ atteint -4,1 ‰ ;
- un petit pic négatif entre 62,80 et 60,25, atteignant son paroxysme -7,2 ‰ à 62,10 cm/sommet, juste avant la cassure (homologue en $\delta^{18}\text{O}_c$ bien visible) ;
- une oscillation rappelant celle du BA-YD entre les cotes 60,25 et 58,85. Elle atteint son paroxysme à 59,35 cm/sommet et son amplitude est de -3,3 ‰ contre -1,8 ‰ pour son homologue en $\delta^{18}\text{O}_c$;
- un appauvrissement abrupt de ~-3 ‰ jusqu'à 58,45 cm/sommet, suivi d'un plateau irrégulier ascendant jusqu'à un optimum à -9,8 ‰ à 49,5 cm (0,65 cm après l'optimum du $\delta^{18}\text{O}_c$). Il existe également des petites oscillations au sein de ce plateau comme dans celui en $\delta^{18}\text{O}_c$ mais elles sont d'amplitude moindre et ne montrent pas de cyclicité, ni de structure bien déterminable ;
- une phase d'enrichissement (+3,1 ‰) beaucoup plus rapide que son homologue en $\delta^{18}\text{O}_c$ entre 49,5 et 47,65 cm/sommet (jusqu'à -6,7 ‰) ;
- entre les discontinuités d47,2 et d44,1, ainsi qu'entre d44,1 et d42,0, on observe 2 bosses vers des valeurs négatives (amplitude supérieure à 2 ‰ pour chacune) ;
- une zone de forte variabilité en $\delta^{13}\text{C}_c$ comme en $\delta^{18}\text{O}_c$ dans la zone argileuse entre 42 et 24,3 cm/sommet ;
- 2 bosses négatives majeures de part et d'autre de la discontinuité d12,5 d'une amplitude de ~-3 ‰, la seconde beaucoup plus marquée atteint son paroxysme à -9,9 ‰ à la cote 10 cm/sommet ;
- un enrichissement abrupt coïncidant avec la discontinuité d6,5, d'une amplitude de +3,5 ‰ ;
- une dernière séquence, dominée par une tendance globale à l'appauvrissement pratiquement jusqu'au sommet de la carotte, jusqu'à -9,7 ‰ à 0,65 cm/sommet.

Elle est toutefois interrompue par deux incursions très marquées vers des valeurs enrichies :

- la première entre 4,45 et 3,8 cm/sommet entraînant un enrichissement temporaire de -5 ‰ ; le $\delta^{13}\text{C}_c$ atteint au cours de cette excursion les valeurs les plus enrichies du carottage (-2,9 ‰). La discontinuité d3,90, fin liserai argileux à peine visible se trouve à la fin de cet intervalle, dans l'appauvrissement final (Figure IV. 1) ;
- la seconde excursion est entre les cotes 1,7 et 0,95 cm, autour de la discontinuité d1,5, d'une amplitude de ~2 ‰.

Le pic de $\delta^{13}\text{C}_c$ homologue « du » pic de $\delta^{18}\text{O}_c$ correspond à un appauvrissement entre les extrema de -5,4 ‰, ce qui ne correspond en aucun cas à la variation de plus forte amplitude du profil en $\delta^{13}\text{C}_c$.

A la lumière de la description détaillée du profil en $\delta^{13}\text{C}_c$, le $\delta^{18}\text{O}_c$ semble avoir enregistré la plupart des structures majeures du $\delta^{13}\text{C}_c$ mais à moindre amplitude.

Il est important de noter que d'une manière générale, une variation en $\delta^{13}\text{C}_c$ et son homologue en $\delta^{18}\text{O}_c$ ne sont pas parfaitement en phase. Il existe un léger décalage, impliquant un retard de la variation en $\delta^{13}\text{C}_c$ de quelques millimètres. Ceci n'est pas visible sur l'intégralité du carottage, probablement pour des causes de résolution temporelle de l'échantillonnage.

Toutefois l'enrichissement spectaculaire de $\delta^{13}\text{C}_c$ à 3,9 cm est à peine détectable en $\delta^{18}\text{O}_c$, tandis que celui à 1,5 cm est bien marqué en $\delta^{18}\text{O}_c$. De même les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_c$ suivant « son pic majeur » entre les cotes 46 et 42,5, sont équivalentes à celles qui le précèdent, ce qui n'est pas le cas du $\delta^{13}\text{C}_c$.

Le lien entre composition isotopique et pétrographie est par ailleurs beaucoup plus net pour le $\delta^{13}\text{C}_c$ que pour le $\delta^{18}\text{O}_c$.

IV-1-2-3 Equilibre isotopique de Vil-car-1 selon les critères de Hendy

Bien que non adapté à un test d'Hendy classique (Chapitre I), comme les stalagmites (le carottage a été prélevé au milieu d'un large plancher stalagmitique, relativement éloigné de ce qui pourrait être assimilé à ses bords), nous avons voulu vérifier si la composition isotopique de la calcite variait latéralement. Il est important de rappeler que le film d'eau au sein duquel le carbonate a précipité était donc d'épaisseur uniforme, le dégazage a donc été homogène, ceci également sur la surface interceptée par notre carottage.

La vérification a été effectuée au niveau de 5 lamines situées aux cotes suivantes: 11,55 ; 31,4 ; 47,45 ; 63,35 et 97,45 cm/sommet (Figure IV. 7 et Figure IV. 8) : A l'exception de la lamine située à 47,45 cm/sommet, il n'y a pas co-variation du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{13}\text{C}_c$ dans le sens d'un enrichissement le long des lamines. La lamine à 47,45 cm, quant à elle, se situe dans une zone où les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{13}\text{C}_c$ sont de forte amplitude, un léger décalage au cours de l'échantillonnage peut être à l'origine de cette variation latérale.

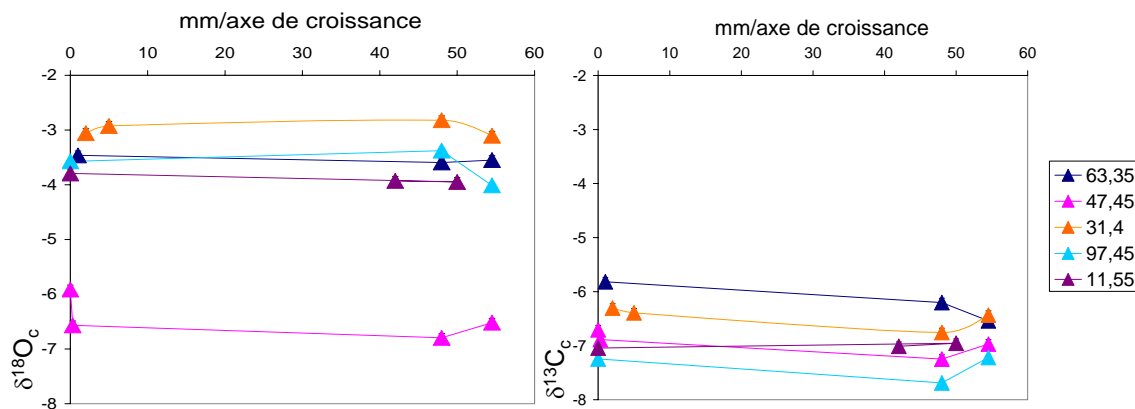


Figure IV. 7 Variations du $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) le long de 5 lamines Vil-car-1.

Selon les critères de Hendy (Hendy, 1971), ce plancher aurait donc précipité à l'équilibre thermodynamique.

Si on considère l'intégralité des points pour lesquels on a obtenu des données sur le carottage Vil-car-1 dans un graphe $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$, on constate qu'il n'y a pas de corrélation ($R^2=0,07$) entre ces deux paramètres mais en revanche, si on ne prend en compte que les points situés dans la zone de 47 à 63 cm/sommet, majoritairement composée de calcite palissadique et où se trouve le pic négatif de -5 ‰ en $\delta^{18}\text{O}_c$, la corrélation est significative (Figure IV. 9, $R^2=0,78$).

Dans la grotte de Villars, lorsque le climat s'améliore, le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ évoluent tous les deux vers des valeurs plus appauvries (Genty et al., 2003) : ceci expliquerait tout ou partie du coefficient de corrélation élevé dans la zone où la calcite est dense et compacte entre 47 et 63 cm/ sommet. Nous avons vu qu'à l'actuel, dans une zone voisine de celle du lieu de prélèvement du carottage, la calcite précipite hors-équilibre thermodynamique ((Genty et al., 2006) cf. chapitre II). Il est donc possible que le plancher ait subi un fractionnement cinétique en particulier dans la zone localisée entre 47 et 63 cm/sommet.

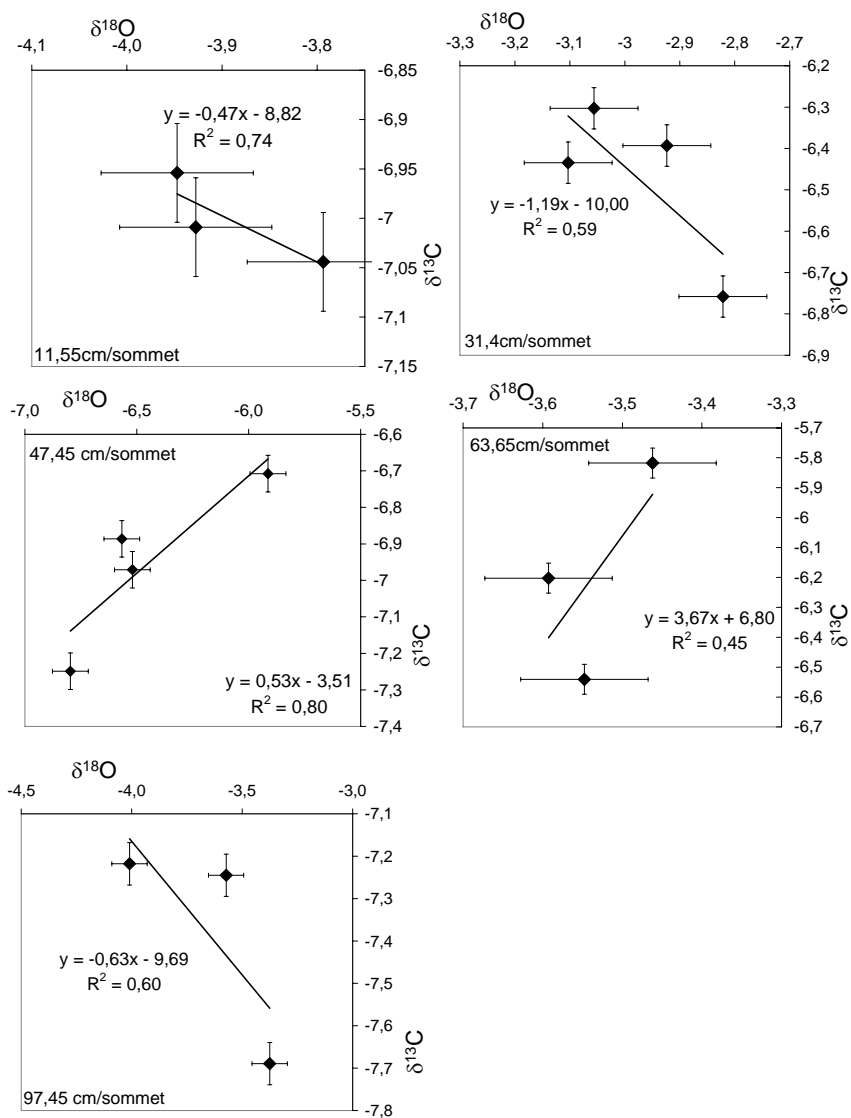


Figure IV. 8 $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) le long des lamines testées. Les R^2 sont donnés à titre indicatif, sachant qu'une corrélation sur 3 ou 4 points est peu significative.

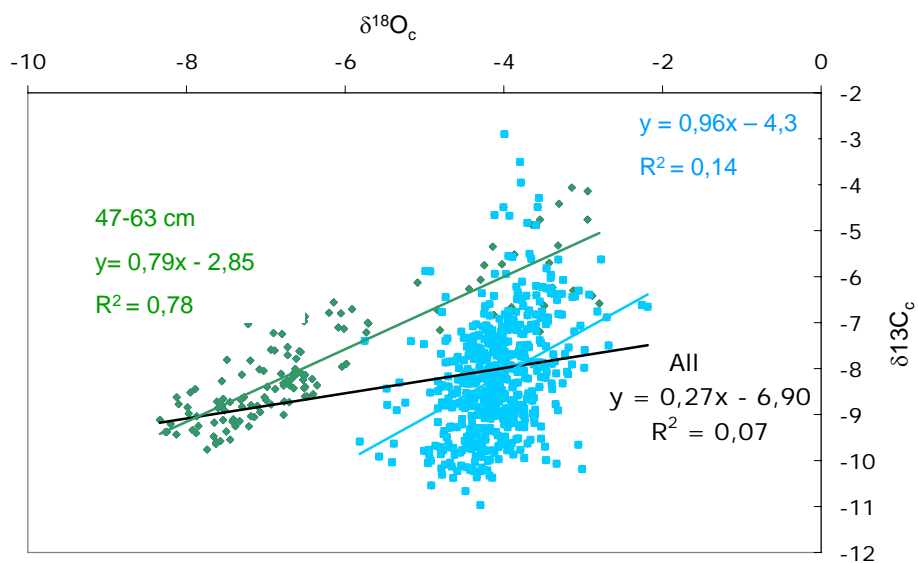


Figure IV. 9 $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) de Vil-car-1

Conclusions sur les conditions de précipitation du plancher:

- la notion d'équilibre isotopique actuel dépend de l'équation utilisée et aucune ne donne un résultat parfait (Genty, 2008) ;
- les profils obtenus de divers échantillons de la grotte de Villars, en particulier au cours du MIS 3 (Figure V.17), fournissent des répliques cohérentes : par conséquent, si la précipitation des spéléothèmes de la grotte s'effectue hors équilibre, le déséquilibre affecte tous les échantillons de la même manière (Genty et al., 2005) ;
- le « non équilibre » pose problème si on cherche à calculer des paléotempératures, mais n'empêche pas l'étude des variations relatives.

IV-1-3 Chronologie du plancher stalagmitique

IV-1-3-1 Les données U-Th brutes

Trente neuf analyses U-Th ont été réalisées sur la calcite de Vil-car-1 (Tableau IV. 1, Figure IV. 2, Figure IV. 10 et Figure IV. 11). Les âges calculés et corrigés montrent que le plancher a poussé entre ~10 et ~178 ka.

Comme cela a déjà été observé à Villars, les concentrations en U sont faibles et varient de 18 à 73 ng/g (ppb) le long du carottage (Tableau IV. 1). La teneur en ^{232}Th est par endroit assez élevée, témoignant de l'occurrence d'une contamination par du matériel argilo-détritique. Les rapports d'activité du ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) peuvent atteindre dans ces zones des valeurs extrêmement faibles (jusqu'à 2,3) ce qui implique des corrections du détritique conséquentes (rajeunissement de plusieurs pourcents de l'âge non corrigé). Cela a motivé notre recherche d'optimisation ou du moins d'affinage de la correction du détritique. Comme on peut le voir dans la Figure IV. 10, le rajeunissement lié à ce type de correction est plus lourd de conséquence dans le premier tronçon du carottage (jusqu'à 24,3 cm/sommet) où il arrive que la différence entre âge non corrigé et âge corrigé soit supérieure à la barre d'erreur à 2σ . On notera d'ailleurs, que la zone où les valeurs de rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) sont les plus faibles correspond également à l'endroit où le $\delta^{234}\text{U}$ est le plus faible, devenant même inférieur à 1.

L'échantillon U-Th-H a été prélevé dans une zone de calcite blanche poreuse laminée de la partie argileuse comprise entre 24,3 et 42 cm. La valeur de son rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) à 2,3 fait que la correction du détritique le rajeunit de 43 ka, portant l'âge corrigé à $147,5 \pm 33$ ka. Une telle barre d'erreur rend l'âge difficilement exploitable voici pourquoi nous l'écarterons du modèle d'âge. Une fois corrigées du détritique, les datations D, D1 et C1 (rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) <10) donnent des âges cohérents entre eux et avec les autres, si bien qu'elles seront incluses dans le modèle d'âge malgré leur forte teneur en ^{232}Th (Tableau IV.1).

Les âges obtenus sont dans l'ordre stratigraphique aux barres d'erreur près, à l'exception des zones encadrées sur la Figure IV. 11. En effet, une fois une correction du détritique classique appliquée à toute la série, il demeure 3 sections pour lesquelles les dates ne sont pas dans l'ordre stratigraphique et hors barres d'erreur :

- entre 5,5 et 6 cm/sommet ;
- entre 13 et 25 cm/sommet ;
- entre 42 et 65 cm/sommet.

Certaines dates (U-Th-R, U-Th-S et U-Th-T) donnent même des âges de plus de 180 ka, c'est-à-dire plus vieux que la base de la carotte qui ne montre pas de perturbation du système de datation. Etant donné la morphologie du plancher, une telle variation latérale des âges, ne peut s'expliquer par une originalité de la stratigraphie, du moins, ceci est peu probable.

IV-1-3-2 Rendre les données exploitables et comprendre les inversions

Afin d'essayer de comprendre ces inversions et ces âges excessivement vieux du carottage Vil-car-1, nous avons pris en considération plusieurs hypothèses:

- 1) artefact de mesures ou différences entre les divers laboratoires impliqués ;
- 2) existence de ^{230}Th initial, lié à une contamination par des apports extérieurs, particules détritiques apportées par la rivière ;
- 3) une ouverture du système qui aurait entraîné un apport de Th ou un départ d'U ce qui est le plus probable compte tenu de sa mobilité.

➤ Première hypothèse : Artefact lié aux méthodes utilisées et aux valeurs de constantes utilisées par les différents laboratoires:

Nos échantillons ont été mesurés dans divers laboratoires (GEOTOP, GSI, OU, LSCE) qui n'utilisent pas tous les dernières constantes de désintégration (Begemann et al., 2001; Cheng et al., 2000). Nous avons donc homogénéisé et repris tous les calculs avec ces dernières. D'une manière générale, le passage de la précédente génération à celle qui est admise à l'heure actuelle, entraîne un vieillissement de 0,13 à 0,55 ka ce qui est relativement peu important comparé aux barres d'erreur de nos résultats mais permet de travailler avec un ensemble de données homogènes.

Les laboratoires livrent en général leur résultats sous forme d'un ensemble de données comprenant entre autre un âge brut et un âge corrigé du ^{230}Th de la fraction détritique, là encore les valeurs hypothétiques prises pour le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de la phase détritique varient d'un laboratoire à l'autre et il s'agit ici d'effectuer la même correction sur toutes les dates afin d'obtenir un ensemble de données cohérentes.

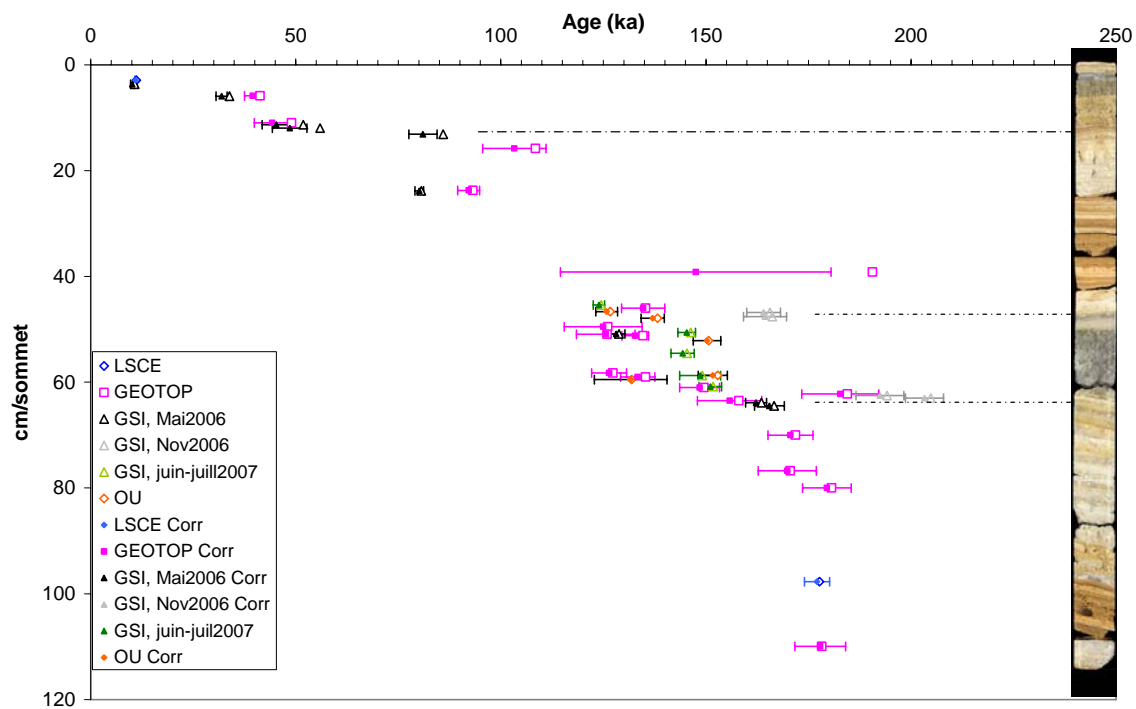


Figure IV. 10 Ages U-Th du plancher Vil-car-1 : symboles vides pour les ages non corrigés ; symboles pleins pour les âges corrigés

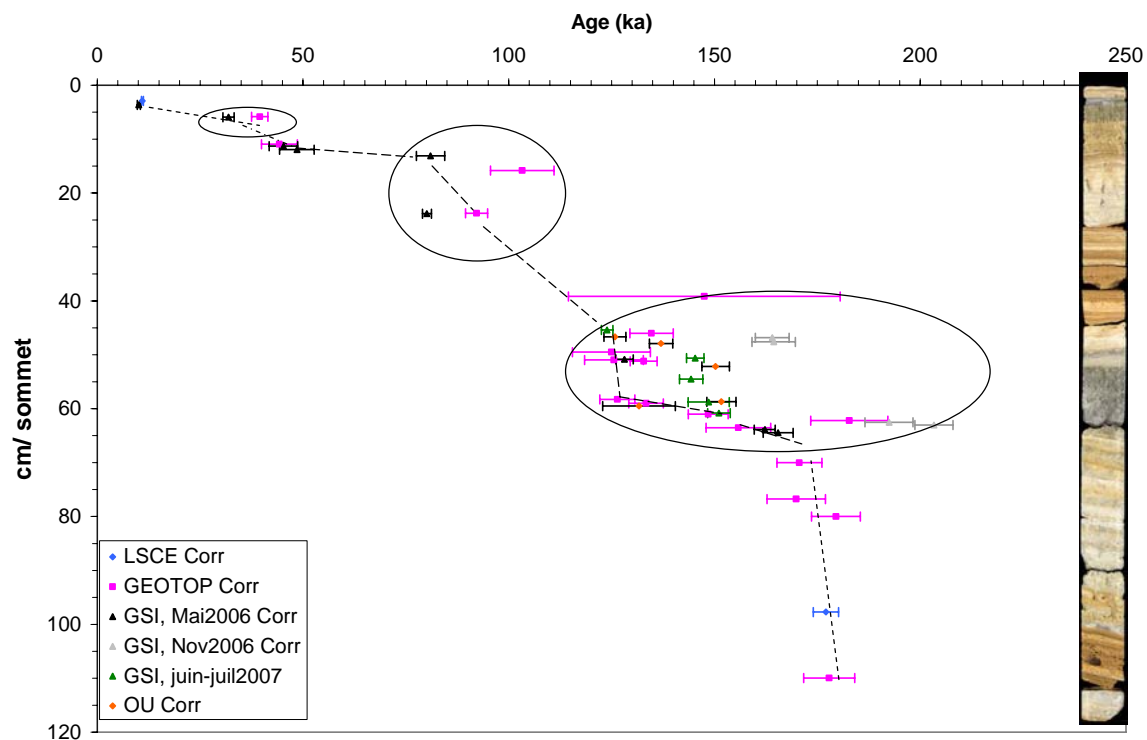


Figure IV. 11 Courbe de croissance de Vil-car-1 (âges corrigés)
 Courbe de croissance et modèle d'âge utilisant âges corrigés (pointillés). Les zones où les inversions perdurent après correction et homogénéisation sont encadrées.

| Ech | Localisation | ± | [²³⁸ U] | ± | δ ²³⁴ U | ± | (²³⁰ Th/ ²³⁸ U) | ± | (²³⁰ Th/ ²³² Th) | ± | Age non corr | ± | Age Corr | ± | Err age | Laboratoire |
|------------|--------------|------|---------------------|------|--------------------|-------|--|--------|---|--------|--------------|--------|----------------|---------------|---------|-------------|
| | (cm/sommet) | (cm) | (ng/g) | | (‰) | | (rap. activité) | | (rap. activité) | | (ka) | | (ka) | | % | |
| A | 2,90 | 0,00 | 18,00 | 0,01 | 15,64 | 3,30 | 0,0983 | 0,0018 | 58,7 | 1,4 | 11,116 | 0,216 | 10,952 | 0,231 | 2,1 | LSCE |
| F1 | 3,65 | 0,25 | 34,36 | 0,02 | 45,79 | 2,77 | 0,0978 | 0,0018 | 14,7 | 0,3 | 10,713 | 0,207 | 10,082 | 0,377 | 3,7 | GSI-mai06 |
| geotT | 5,84 | 0,50 | 19,20 | 0,10 | 2,22 | 7,78 | 0,3157 | 0,0108 | 17,5 | 0,6 | 41,309 | 1,762 | 39,503 | 1,981 | 5,0 | GEOTOP |
| E1 | 5,90 | 0,30 | 18,90 | 0,01 | 3,89 | 2,03 | 0,2673 | 0,0064 | 14,0 | 0,3 | 33,801 | 0,958 | 31,894 | 1,358 | 4,3 | GSI-mai06 |
| D | 10,95 | 0,65 | 35,15 | 0,21 | 2,51 | 31,79 | 0,3624 | 0,0181 | 7,8 | 0,4 | 48,970 | 3,725 | 44,256 | 4,358 | 9,8 | GEOTOP |
| D1 | 11,30 | 0,30 | 32,65 | 0,02 | 0,25 | 1,81 | 0,3780 | 0,0037 | 5,9 | 0,1 | 51,825 | 0,670 | 45,239 | 3,466 | 7,7 | GSI-mai06 |
| C1 | 11,95 | 0,25 | 20,64 | 0,01 | -16,15 | 2,73 | 0,3937 | 0,0089 | 5,6 | 0,1 | 55,895 | 1,664 | 48,522 | 4,203 | 8,7 | GSI-mai06 |
| A1 | 13,10 | 0,40 | 26,34 | 0,03 | -3,40 | 3,04 | 0,5427 | 0,0093 | 14,0 | 7,8 | 85,939 | 2,284 | 81,006 | 3,417 | 4,2 | GSI-mai06 |
| E | 15,80 | 1,00 | 35,43 | 0,12 | -3,31 | 6,51 | 0,6272 | 0,0240 | 12,4 | 0,5 | 108,444 | 7,245 | 103,276 | 7,718 | 7,5 | GEOTOP |
| F | 23,75 | 0,75 | 40,03 | 0,19 | 1,47 | 10,34 | 0,5749 | 0,0078 | 57,8 | 0,8 | 93,157 | 2,633 | 92,167 | 2,672 | 2,9 | GEOTOP |
| Z | 23,80 | 0,40 | 43,59 | 0,05 | -17,97 | 2,40 | 0,5116 | 0,0042 | 108,4 | 1,0 | 80,590 | 1,044 | 80,110 | 1,072 | 1,3 | GSI-mai06 |
| H | 39,15 | 0,85 | 60,26 | 0,23 | -23,46 | 8,89 | 0,8017 | 0,0196 | 2,3 | 0,1 | 190,610 | 14,052 | 147,519 | 33,001 | 22,4 | GEOTOP |
| AI | 45,40 | 0,50 | 73,60 | 0,06 | 3,89 | 2,89 | 0,6831 | 0,0034 | 126,0 | 0,7 | 124,446 | 1,380 | 123,910 | 1,405 | 1,1 | GSHjuin07 |
| I | 46,00 | 1,20 | 71,02 | 0,28 | 0,45 | 8,09 | 0,7107 | 0,0122 | 120,2 | 2,2 | 135,283 | 5,253 | 134,695 | 5,258 | 3,9 | GEOTOP |
| AA | 46,65 | 0,50 | 68,66 | 0,10 | 14,13 | 2,98 | 0,6977 | 0,0073 | 81,3 | 3,5 | 126,648 | 2,633 | 125,798 | 2,669 | 2,1 | OU |
| Y | 46,80 | 0,40 | 58,65 | 0,09 | 10,34 | 4,03 | 0,7903 | 0,0073 | 49,6 | 0,5 | 165,622 | 4,039 | 164,055 | 4,110 | 2,5 | GSI-nov06 |
| X | 47,60 | 0,40 | 33,00 | 0,05 | 21,22 | 5,37 | 0,8017 | 0,0095 | 41,6 | 0,5 | 166,210 | 5,197 | 164,392 | 5,263 | 3,2 | GSI-nov06 |
| AB-2 | 47,90 | 0,50 | 41,18 | 0,08 | 41,81 | 4,61 | 0,7532 | 0,0066 | 60,9 | 2,5 | 138,202 | 2,794 | 137,016 | 2,849 | 2,1 | OU |
| J | 49,50 | 1,00 | 53,09 | 0,20 | 24,76 | 8,60 | 0,7045 | 0,0274 | 61,0 | 2,6 | 126,068 | 9,464 | 124,954 | 9,477 | 7,6 | GEOTOP |
| AH | 50,60 | 0,30 | 39,61 | 0,03 | 20,29 | 2,46 | 0,7557 | 0,0047 | 76,4 | 0,5 | 146,271 | 2,077 | 145,314 | 2,126 | 1,5 | GSHjuin07 |
| W | 50,85 | 0,35 | 42,66 | 0,02 | 16,64 | 2,22 | 0,7060 | 0,0057 | 99,5 | 0,9 | 128,805 | 2,085 | 128,115 | 2,112 | 1,6 | GSI-mai06 |
| Q | 50,95 | 0,45 | 43,75 | 0,21 | 28,51 | 9,72 | 0,7071 | 0,0200 | 182,1 | 5,3 | 125,943 | 7,142 | 125,572 | 7,143 | 5,7 | GEOTOP |
| AJ | 51,20 | 0,30 | 40,58 | 0,22 | 23,56 | 5,92 | 0,7281 | 0,0072 | 38,0 | 0,4 | 134,646 | 3,146 | 132,790 | 3,262 | 2,5 | GEOTOP |
| AC | 52,15 | 0,55 | 33,37 | 0,05 | 15,81 | 3,00 | 0,7624 | 0,0074 | 197,2 | 8,3 | 150,659 | 3,350 | 150,263 | 3,355 | 2,2 | OU |
| AG | 54,50 | 0,50 | 37,05 | 0,02 | 20,29 | 2,56 | 0,7536 | 0,0066 | 68,8 | 0,6 | 145,387 | 2,798 | 144,326 | 2,843 | 2,0 | GSHjuin07 |
| Ksup | 58,25 | 0,75 | 42,79 | 0,20 | 25,54 | 9,60 | 0,7089 | 0,0099 | 70,7 | 1,1 | 127,356 | 4,245 | 126,391 | 4,262 | 3,4 | GEOTOP |
| AD | 58,70 | 0,30 | 49,55 | 0,09 | 29,88 | 4,16 | 0,7802 | 0,0073 | 64,9 | 2,7 | 152,896 | 3,490 | 151,686 | 3,538 | 2,3 | OU |
| Kinf | 58,75 | 0,65 | 31,72 | 0,02 | 16,64 | 3,61 | 0,7596 | 0,0115 | 128,6 | 2,1 | 149,163 | 4,982 | 148,590 | 4,989 | 3,4 | GSHjuin07 |
| AM | 59,00 | 0,40 | 39,37 | 0,24 | 25,03 | 5,21 | 0,7312 | 0,0104 | 36,2 | 0,5 | 135,308 | 4,089 | 133,354 | 4,189 | 3,1 | GEOTOP |
| AE | 59,50 | 0,30 | 50,25 | 0,21 | 87,30 | 26,19 | 0,7727 | 0,0168 | 296,0 | 16,0 | 131,900 | 8,831 | 131,664 | 8,826 | 6,7 | OU |
| AF | 60,80 | 0,50 | 50,69 | 0,03 | 14,82 | 2,27 | 0,7641 | 0,0060 | 108,5 | 0,9 | 151,759 | 2,732 | 151,073 | 2,752 | 1,8 | GSHjuin07 |
| geotS | 61,00 | 0,07 | 47,63 | 0,33 | 10,42 | 7,48 | 0,7550 | 0,0093 | 70,4 | 0,9 | 149,535 | 4,832 | 148,482 | 4,853 | 3,3 | GEOTOP |
| R | 62,20 | 0,04 | 41,56 | 0,21 | -5,21 | 7,82 | 0,8102 | 0,0135 | 47,3 | 0,8 | 184,490 | 9,322 | 182,762 | 9,357 | 5,1 | GEOTOP |
| S | 62,50 | 0,30 | 41,45 | 0,05 | 7,35 | 2,56 | 0,8386 | 0,0086 | 46,9 | 0,5 | 194,183 | 5,753 | 192,416 | 5,821 | 3,0 | GSI-nov06 |
| T | 63,00 | 0,30 | 44,11 | 0,03 | 9,40 | 3,07 | 0,8567 | 0,0057 | 54,9 | 0,4 | 204,841 | 4,575 | 203,305 | 4,637 | 2,3 | GSI-nov06 |
| Lsup | 63,50 | 0,40 | 38,82 | 0,14 | 10,88 | 10,11 | 0,7748 | 0,0143 | 34,0 | 0,6 | 158,050 | 7,786 | 155,795 | 7,848 | 5,0 | GEOTOP |
| U | 63,85 | 0,30 | 37,67 | 0,02 | 5,71 | 1,57 | 0,7817 | 0,0049 | 59,0 | 0,4 | 163,549 | 2,467 | 162,237 | 2,554 | 1,6 | GSI-mai06 |
| V | 64,45 | 0,25 | 35,82 | 0,04 | 7,53 | 2,36 | 0,7897 | 0,0069 | 69,3 | 0,6 | 166,616 | 3,587 | 165,491 | 3,630 | 2,2 | GSI-mai06 |
| AK | 70,00 | 0,30 | 58,37 | 0,36 | 8,42 | 6,68 | 0,8008 | 0,0083 | 64,8 | 0,7 | 171,855 | 5,457 | 170,632 | 5,483 | 3,2 | GEOTOP |
| M | 76,74 | 1,05 | 37,63 | 0,18 | 3,35 | 9,16 | 0,7935 | 0,0105 | 106,3 | 1,5 | 170,589 | 7,090 | 169,849 | 7,093 | 4,2 | GEOTOP |
| AL | 80,00 | 0,30 | 47,88 | 0,30 | 3,32 | 5,01 | 0,8120 | 0,0091 | 72,7 | 0,8 | 180,626 | 5,892 | 179,518 | 5,915 | 3,3 | GEOTOP |
| B | 97,70 | 0,00 | 32,00 | 0,02 | 9,03 | 2,20 | 0,8124 | 0,0052 | 130,2 | 1,3 | 177,692 | 3,060 | 177,080 | 3,074 | 1,7 | LSCE |
| P | 109,95 | 0,65 | 45,67 | 0,16 | 6,58 | 9,00 | 0,8110 | 0,0070 | 217,8 | 2,0 | 178,247 | 6,202 | 177,880 | 6,201 | 3,5 | GEOTOP |
| argile vil | | | 4,39 | 0,02 | -56,45 | 13,12 | 1,28 | 0,0103 | 0,9043 | 0,0319 | | | | | | EOST |

Tableau IV. 1 Résultats des analyses U-Th de Vil-car-1

Erreurs sont données à 2σ. Les constantes utilisées sont $\delta^{234}\text{U} = (\text{RA}^{(234}\text{U}/^{238}\text{U})-1)*1000$. Les constants de désintégrations utilisées sont $9,1577 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ pour ^{230}Th , $2,826 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ pour ^{234}U (Cheng et al., 2000), and $1,55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ pour ^{238}U (Begemann et al., 2001). Tous les âges sont corrigés du ^{230}Th initial en utilisant $\text{RA}^{(230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) = 0,9 \pm 0,45$. Les âges, erreurs et données corrigés ont été calculés à l'aide du programme ISOPLOT3 (Ludwig, 2003). Les datations prises en compte dans le modèle d'âge correspondent aux lignes grisées. (RA : rapport d'activités)

Enfin, les technologies TIMS et MC-ICP-MS ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients :

- 1) le TIMS est une technique qui nécessite plus de temps (de 1 à 4 échantillons par jour pour des concentrations en U d'une trentaine de ppb) contre une vingtaine avec un MC-ICP-MS ;
- 2) le TIMS nécessite également plus de matière (2-4 g) contre moins d'un gramme pour une mesure sur MC-ICP-MS ;
- 3) il existe des difficultés d'ionisation (surtout pour le Th) plus importante avec un TIMS qu'avec un MC-ICP-MS : dans le but de minimiser ce phénomène le traitement chimique précédent la mesure est souvent plus long ;
- 4) la mesure du Th par MC-ICP-MS est encore délicate (Burns, 2004; 2003): dans la mesure où ce dernier est peu soluble, il a en effet tendance à rester dans le tube d'alimentation. Il s'agit donc de minimiser la longueur de celui-ci.

Nous avons ici testé les deux techniques, dans plusieurs zones : les âges TIMS et les âges MC-ICP-MS se répliquent parfaitement. Pour les tronçons où les âges sont dispersés, la répartition des points est indépendante du type de spectromètre utilisé. Les datations MC-ICP-MS n'ont pas de tendance à être plus âgées que les résultats provenant TIMS. La série de novembre 2006 réalisée et analysée sur MC-ICP-MS au GSI montre en effet une tendance à être trop âgée, ce qui ne semble pas lié à un artefact de mesure ou un problème pendant l'analyse selon les opérateurs : à ~48 cm, les âges MC-ICP-MS sont plus de 30 ka trop vieux par rapport aux âges TIMS; mais à 62 cm (U-Th-AI, U-Th-I, U-Th-AA, U-Th-Y, U-Th-X, U-Th-AB-2), 2 dates de cette série GSI, Novembre 2006 (U-Th-S, U-Th-T) donnent également des âges excessifs par rapport aux autres dates TIMS et MC-ICP-MS des cotes voisines (U-Th-GeotS, U-Th-AF) et de plus, une analyse TIMS (U-Th-R) les réplique pratiquement (Tableau IV. 1 et Figure IV. 11).

Ceci nous amène à penser que la variabilité des âges provenant de cotes voisines ne vient donc pas de la variété de laboratoires impliqués ou des méthodes ou spectromètres utilisés mais de l'échantillon lui-même.

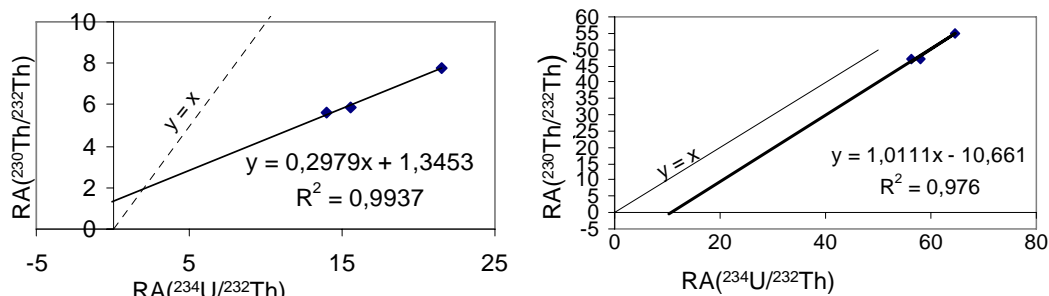
➤ Deuxième hypothèse : ^{230}Th initial différent de zéro, contamination par apports argilo-détritiques

La correction du ^{230}Th initial peut entraîner un rajeunissement de quelques centaines à quelques milliers d'années selon l'âge et l'état de contamination de l'échantillon (Tableau IV. 1), elle peut donc être très significative. Selon la valeur utilisée pour la correction, les âges peuvent rentrer dans l'ordre stratigraphique (Perrette et al., 2008). Il s'agit donc de prendre celle qui est la plus appropriée possible à notre site, à notre échantillon. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, il existe une grande variété de valeurs utilisées pour le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du détritique. Nous avons donc recherché la valeur du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du détritique la plus cohérente pour corriger les datations du carottage. Pour ce faire, nous avons :

- 1) cherché quelle était la valeur du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du détritique, la plus faible mesurée sur ce site. Cette valeur a été mesurée sur l'échantillon H du carottage Vil-car-1. Sa valeur est de 2,3 et constitue donc une borne supérieure à la valeur que nous recherchons, et est cohérente avec les données de la littérature. La valeur de ce rapport mesurée sur l'échantillon le plus jeune (holocène, Genty et al., non publié) analysé en U-Th dans la grotte de Villars est

de 71. Ce qui est trop propre pour que nous puissions l'assimiler à celui de la phase détritique ;

- 2) construit des diagrammes isochrones du type Rosholt (Bischoff and Fitzpatrick, 1991). Il s'agit de placer des points de cotes identiques ou voisines dans un diagramme $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) = f(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})$ en rapport d'activités. L'ordonnée du point d'intersection de cette droite avec la droite équiligne ($y=x$) fournit la valeur du rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ à l'instant $t=0$, qui correspond donc à celui de la phase détritique. Nous avons choisis des points situés à des cotes proches et appartenant à la même entité (d'un seul côté d'une discontinuité). Pour les échantillons U-Th-D, U-Th-D1 et U-Th-C1, on obtient une valeur de 1,9. Et pour les échantillons U-Th-R, U-Th-S, U-Th-T, on obtient une valeur de 961 (!) (Figure IV. 12). Dans le premier cas, la valeur est cohérente bien qu'un peu élevée comparativement à ce que l'on trouve dans la littérature. Ceci est peut-être lié au fait que la régression linéaire n'est faite que sur 3 points. Plus le nombre de points est élevé plus la représentativité et la précision de la valeur trouvée sont bonnes. Malheureusement, nous sommes ici limités par la quantité de matière disponible et le nombre d'analyses réalisées. La valeur obtenue à partir des échantillons U-Th-R, U-Th-S, U-Th-T est beaucoup moins probable. Ici encore le problème du nombre de points peut-être mis en accusation. Il faut également noter que la contamination est moins forte ; les valeurs sont donc plus élevées que dans l'autre diagramme, et donc plus éloignées de la valeur recherchée. Étant donné, la variabilité des âges obtenus à cette cote ainsi que les âges excessivement vieux que l'on y calcule, cela peut également être une preuve supplémentaire que le système a été perturbé à cet endroit.



a) Pour les analyses U-Th-D, U-Th-D1 et U-Th-C1, le rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ de la phase détritique serait de 1,9.

b) Pour les analyses U-Th-R, U-Th-S, U-Th-T, le rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ de la phase détritique serait de 961.

Figure IV. 12 Diagrammes isochrones de Rosholt (RA: rapport d'activités) (Bischoff and Fitzpatrick, 1991). La régression linéaire est matérialisée par un trait gras, l'équiligne par un trait fin ou pointillé.

- 3) mesuré le rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ de l'argile de la grotte de Villars à proximité du lieu de prélèvement du carottage. Il est aujourd'hui admis que le ^{230}Th peut être apporté dans la concrétion via les particules argilo-détritiques ou par les colloïdes organiques. Étant donné la fluorescence extrêmement faible des concrétions de la grotte de Villars (Genty et Baker, non publié), on considérera que l'apport de ^{230}Th initial via les colloïdes organiques dans la grotte de Villars est négligeable. La composition isotopique du thorium de l'argile a donc été effectuée sur un Thermofinngan Triton à l'EOST par B. Kiefel et F. Chabaux. **La valeur mesurée pour le rapport d'activités $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ de l'argile est de $0,9043 \pm 0,0319$.** Ceci se situe dans l'intervalle des valeurs régulièrement utilisées dans la littérature. C'est avec cette valeur que nous avons effectué les

corrections du ^{230}Th initial, provenant de la phase détritique. Toutefois nous avons considéré une erreur de 50 % sur cette valeur dans la mesure, où nous faisons l'hypothèse que la composition isotopique de l'argile que l'on trouve aujourd'hui est proche de celle qui a contaminé la calcite des échantillons.

Une fois la correction détritique appliquée à tous les échantillons, on obtient un ensemble d'âge qui présente toujours des inversions et des âges trop vieux. Dans les phases les plus riches en détritique, comme dans le tronçon sommital, une hypothèse crédible serait un apport limité dans le temps d'un contaminant dont la composition isotopique du Th est sensiblement différente de celle que nous avons utilisée, mais les inversions sont également présentes dans des zones où le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est relativement élevé (>60) et l'impact de la correction de la phase détritique est mineur.

➤ Troisième hypothèse : ouverture du système, départ ou arrivée d'uranium et de thorium (post-dépôt de la calcite)

Comme on peut l'observer dans la Figure IV. 13 et le Tableau IV. 1, il existe des variations brutales de la concentration en U, mais également du $\delta^{234}\text{U}$ et du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) dans le plancher stalagmitique. La variabilité du $\delta^{234}\text{U}$ reflète a priori des changements de vitesse de transit de l'eau d'infiltration dans l'épikarst (Hellstrom and McCulloch, 2000) mais pour expliquer des variations aussi abruptes et d'une telle amplitude de la concentration en U, l'hypothèse la plus probable est déplacement d'uranium conséquence d'une circulation d'eau. En effet, l'Uranium étant très soluble, une circulation d'eau sur le plancher peut le mettre facilement en solution et il peut re-précipiter plus loin. Il s'agirait dans ce cas probablement d'une re-répartition de l'U à petite échelle, mais suffisamment grande pour dépasser la maille d'échantillonnage.

De plus, certaines zones montrent une pétrographie typique d'une précipitation sous une lame d'eau épaisse (minigours) : il est donc important de tester cette hypothèse.

Dans la troisième zone à inversions entre 42 et 65 cm, la calcite est peu contaminée par les éléments détritiques et sa fabrique est compacte coalescente (Figure IV.1, Tableau IV.1). Pour certaines dates comme U-Th-X localisée immédiatement au-dessous de d47,2, la circulation d'eau peut-être incriminée. En effet, l'occurrence de dates trop âgées, obtenues pour des échantillons localisés juste en dessous d'une discontinuité, a déjà été observée dans un plancher stalagmitique (Lundberg and Ford, 1994). Les auteurs émettent l'hypothèse d'un lessivage de l'U lié à une circulation d'eau le long de la discontinuité. Mais pour la plupart des autres, il s'agit de mettre en évidence une éventuelle ouverture du système provoquée par une éventuelle circulation d'eau.

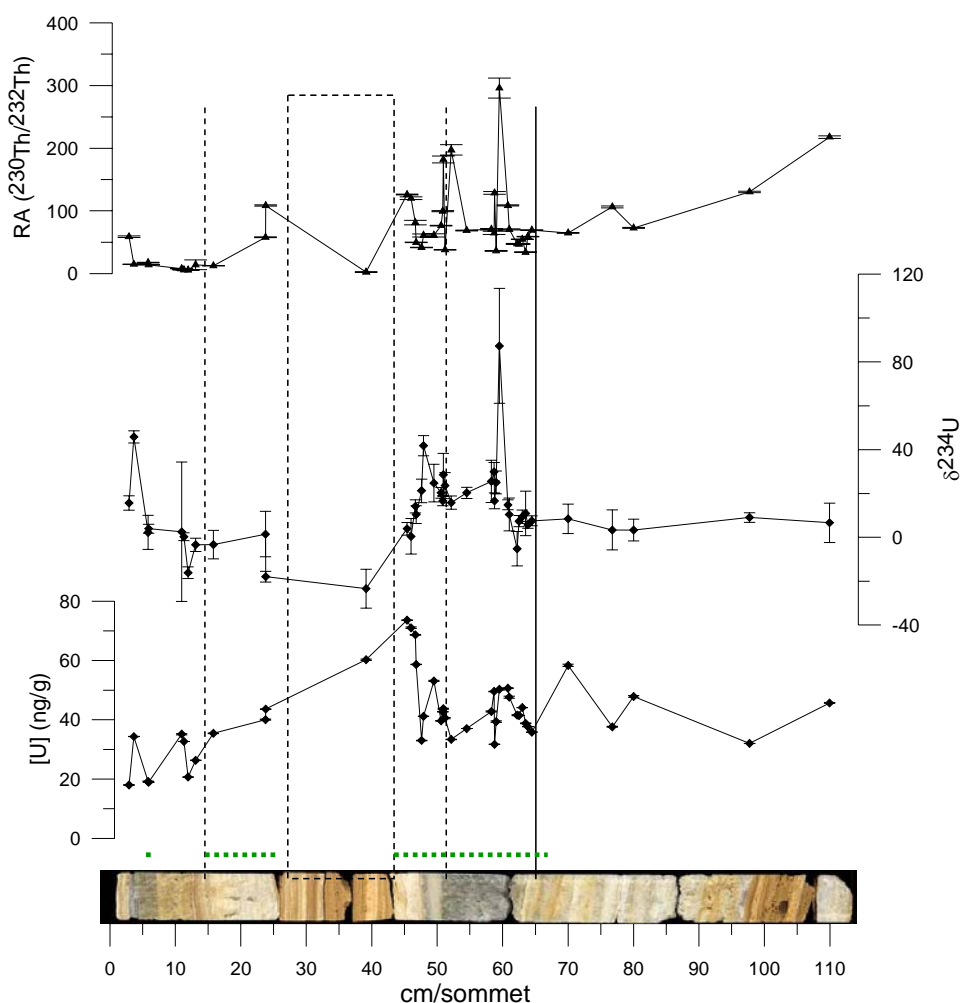


Figure IV. 13 Concentration en U, $\delta^{234}\text{U}$, rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) le long de Vilcar-1. Les pointillés verts en bas de la figure indiquent les zones où persistent les inversions d'âges.

Afin de chercher d'éventuelles traces d'ouvertures du système chronologique, nous avons :

- 1) effectué des analyses en éléments traces (voir plus loin) ; leurs profils permettent en effet de mettre en évidence des discontinuités non visibles à l'œil nu ou des anomalies paléohydrologiques de la grotte ;
- 2) tenté une approche de correction par les modèles, mais contrairement à ce qui a été fait pour les coraux, nous manquons de points cogénétiques et le $\delta^{234}\text{U}$ initial varie d'un échantillon à l'autre au gré du temps et de la vitesse d'infiltration, il nous est donc impossible de mettre en évidence et de corriger d'une ouverture du système comme cela a été fait pour les coraux (Frank et al., 2006; Thompson et al., 2003; Villemant and Feuillet, 2003) ;
- 3) recherché des traces de dissolution au microscope électronique à balayage (MEB). Ces observations ont été réalisées au LSCE en collaboration E. Robin. Nous n'avons pas reconnu de traces de dissolution. Toutefois, les observations MEB sont très localisées, il est donc possible que nous soyons passés à côté.

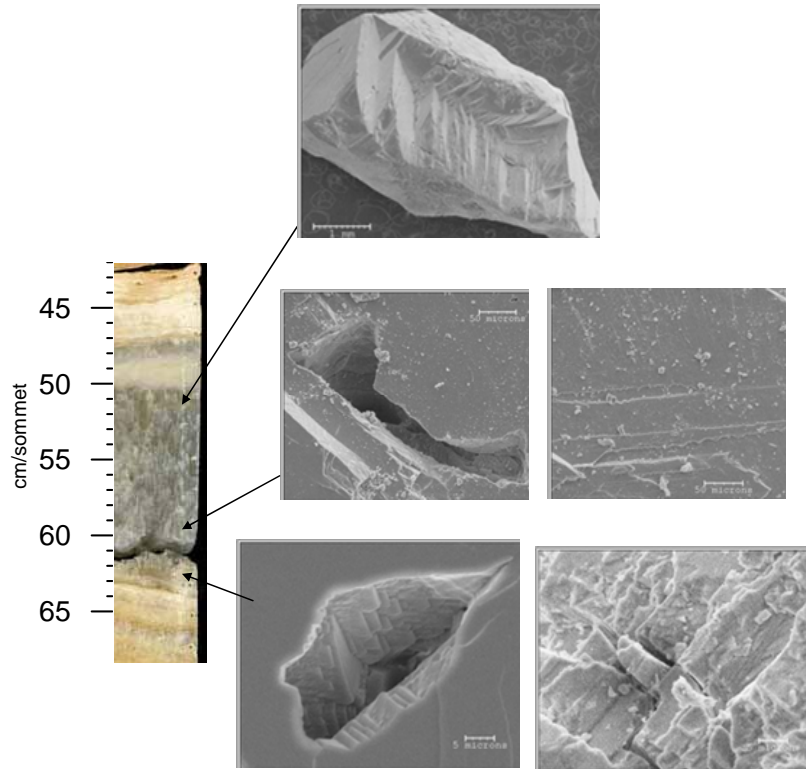


Figure IV. 14 Photographies MEB de Vil-car-1 des zones susceptibles d'avoir été dissoutes et reprécipitées

- 4) effectué des mesures U-Th-Ra (collaboration B.Ghaleb et E. Pons-Branchu):
Comme le déséquilibre U/Th, le déséquilibre U/Ra peut être utilisé pour dater. La mesure du ^{226}Ra , appartenant à la même chaîne de désintégration (Figure. I.3) sur les mêmes échantillons offre un deuxième chronomètre qui devrait permettre de voir s'il y a eu ouverture (âge Ra différent de l'âge U-Th) ou pas (similaires dans les barres d'erreur).

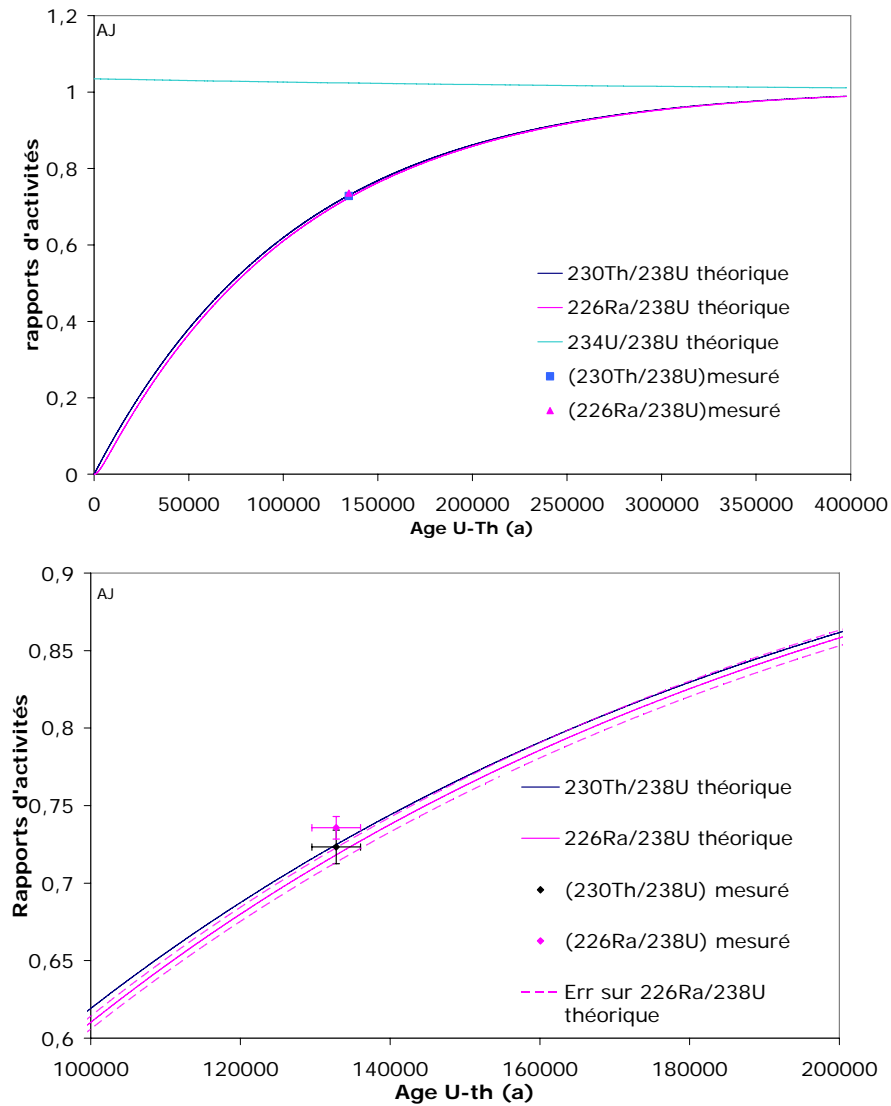
Nous avons prélevé 4 échantillons dont deux dans la zone perturbée entre 42 et 65 cm, et 2 dans une zone où les âges sont dans l'ordre stratigraphiques dans les barres d'erreurs (U-Th-Ra-AJ, U-Th-Ra-AK, U-Th-Ra-AL, U-Th-Ra-AM, tableau IV.1). Les analyses ont été effectuées au GEOTOP par Bassam Ghaleb selon les procédures décrites dans (Ghaleb et al., 2004; Pons-Branchu et al., 2005). Une mesure U-Th classique à laquelle on ajoute celle de la concentration en ^{226}Ra est réalisée sur un TIMS VG Sector. Les valeurs du rapport d'activités ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) des échantillons apparaissent dans le tableau IV.2).

| Ech | Localisation (cm/sommet) | ± (cm) | ^{238}U (ng/g) | ± | $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ (rap. activité) | ± | Age U-Th Corr (ka) | ± | $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ (rap. activité) | ± |
|-----|-----------------------------|-----------|----------------------------|------|---|--------|-----------------------|--------------|---|---------|
| AJ | 51,20 | 0,30 | 40,58 | 0,22 | 0,7281 | 0,0072 | 132,790 | 3,262 | 0,7357 | 0,00736 |
| AM | 59,00 | 0,40 | 39,37 | 0,24 | 0,7312 | 0,0104 | 133,354 | 4,189 | 0,7413 | 0,00741 |
| AK | 70,00 | 0,30 | 58,37 | 0,36 | 0,8008 | 0,0083 | 170,632 | 5,483 | 0,8188 | 0,00819 |
| AL | 80,00 | 0,30 | 47,88 | 0,30 | 0,8120 | 0,0091 | 179,518 | 5,915 | 0,8219 | 0,00822 |

Tableau IV. 2 Résultats des analyses U-Th-Ra. Les erreurs sont données à 2σ .

En pratique, il est plus simple de vérifier que les valeurs mesurées sont sur leur courbe respective d'évolution théorique en fonction du temps plutôt que de calculer les âges et les barres d'erreur obtenus à partir de chacune des méthodes et de les comparer. L'évolution théorique du rapport d'activités ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) en fonction du

temps est calculée à partir des équations publiées (Pons-Branchu et al., 2005; Staubwasser et al., 2004) en utilisant les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) initiaux et la concentration en U mesurée sur l'échantillon. Pour chaque échantillon, cette courbe ainsi que celle représentant l'évolution dans le temps du rapport ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) sont reportées sur la Figure IV. 15. Sur cette figure, on place les rapports d'activités ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{Th}$) mesurés pour l'échantillon en fonction de son âge U-Th.



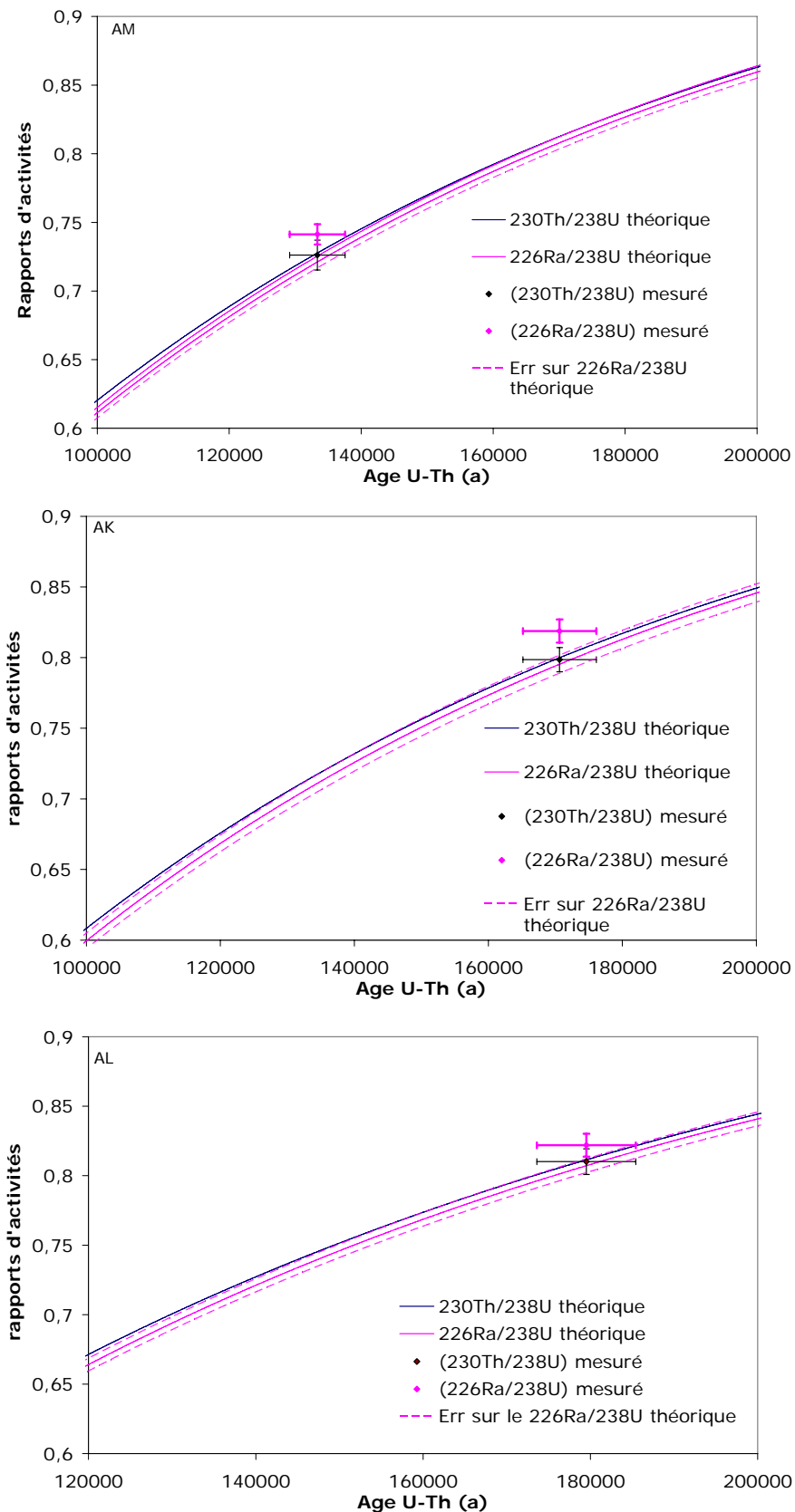


Figure IV. 15 Graphes rapportant les rapports d'activités en U, Th, et Ra mesurés et théoriques en fonction de l'âge U-Th

Le premier graphe permet de voir la forme générale des courbes, les autres ont été agrandis afin de voir si les barres d'erreurs coupent les lignes théoriques.

On constate que les points de rapport d'activités ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) se trouvent au-dessus de la courbe et que les barres d'erreurs analytiques obtenues pour ces valeurs ne recoupent pas systématiquement la courbe théorique. Nous concluons donc qu'il est possible que le système se soit ouvert. Dans la mesure où les erreurs analytiques sont fortes, entre autre à cause de la faible concentration en uranium de notre échantillon et que nous ne disposons que de deux analyses qui sont significativement en dehors de l'enveloppe à 2σ , nous ne pouvons être formels sur ce point. Le fait que les points soient au-dessus de la courbe théorique implique que cette ouverture du système correspondrait à un départ d'uranium (plus probable qu'un apport de radium, car l'U est plus soluble), ceci probablement par lessivage.

IV-1-3-3 Choix des points datés pour le modèle d'âge

Le modèle d'âge est construit par interpolation linéaire entre les points datés. Dans les zones où se trouvent les inversions et âges excessifs, les choix sont faits selon les critères suivants. A partir du moment où toutes les dates ne sont pas cohérentes, dans les zones où il n'y a pas de répliqués, nous ne pouvons assurer que le modèle d'âge proposé soit robuste. Pour ces zones problématiques, le modèle d'âge est donné à titre indicatif.

- 1) Dans la première zone (5,5 à 6 cm/sommet), les âges correspondant aux échantillons U-Th-geoT (5,84) et U-Th-E1 (5,90cm/sommet) ne sont pas dans l'ordre stratigraphique. Ces échantillons ont été prélevés entre les discontinuités d6,5 et d3,90 (Figure IV. 1, Tableau IV. 1). Un lessivage de l'U lié à une circulation d'eau le long de la discontinuité est donc possible (Lundberg and Ford, 1994). Les échantillons U-Th-geoT et U-Th-E1 mesure moins d'un centimètre d'épaisseur chacun. Il semble difficile qu'une éventuelle circulation d'eau le long de d3,90 ait lessivé de l'U, plus d'un centimètre plus bas dans la concrétion.

Ici la calcite est fortement contaminée par la phase détritique. La teneur en ^{232}Th est très forte, ceci signifie donc que la proportion de ^{230}Th initiale perturbe beaucoup le système. Il est probable que notre correction ne soit pas appropriée dans cette zone, et que par conséquent elle ne permette pas de remettre les datations dans l'ordre stratigraphique. Dans la mesure où U-Th-geoT n'est pas cohérente avec les dates qui l'entourent, c'est celle que nous écartons de notre modèle d'âge.

- 2) La seconde zone à inversions entre 13 et 25 cm correspond à une zone où la calcite est poreuse et laminée, relativement riche en matériaux détritiques dans la partie entre 13 et 18 cm, et où l'on trouve de petits gours (Figure IV. 1). Ces derniers ont précipités sous une lame d'eau importante (Genty, 1992; Quinif et al., 1994) : il est donc possible que des circulations d'eau aient provoquées une perturbation du système. En tous les cas, le système hydrologique était manifestement différent, car les valeurs du $\delta^{234}\text{U}$ ont une tendance à être négatives. Ceci implique que l'eau d'infiltration n'a pas eu le temps de stagner dans les fissures de l'épikarst et qu'au contraire le débit était soutenu. La grotte à cette époque devait donc être très humide.

L'échantillon U-Th-A1 est situé immédiatement au-dessous de la discontinuité d12,5 et a pu subir un lessivage de l'U lié à une circulation d'eau le long de cette discontinuité A1 (Lundberg and Ford, 1994).

La pétrographie de ce tronçon atteste d'une croissance rapide ce qui peut également expliquer en partie le nuage de dates que nous avons ici. Dans ce secteur, le modèle d'âge est basé sur une interpolation logique entre U-Th-A1 et U-Th-F.

- 3) Dans la zone située entre 23 et 45 cm/sommet, la teneur en matériel détritique est faible et ni la pétrographie ni le $\delta^{234}\text{U}$ n'attestent de perturbations hydrologiques. Comme, nous l'avons vu dans le paragraphe précédent une ouverture du système est probable. Le modèle d'âge entre 42 et 65 cm, est construit par interpolation linéaire entre les âges les plus jeunes pour une cote donnée, en faisant l'hypothèse que peut-être une ouverture du système a eu lieu, vieillissant les âges comme indiqué plus haut.
- 4) Partout ailleurs, les âges obtenus sont dans l'ordre stratigraphique dans les barres d'erreurs. La construction du modèle d'âge n'a donc pas posé de problème.

IV-1-3-4 Le modèle d'âge de Vil-car-1

Aux vues des résultats obtenus et en prenant en compte les observations ci-dessus, nous avons établi un modèle d'âge pour cet échantillon basé sur l'interpolation linéaire entre 17 points d'ancrage (lignes grisées du Tableau IV. 1, pointillés sur les Figure IV. 11 et Figure IV. 16).

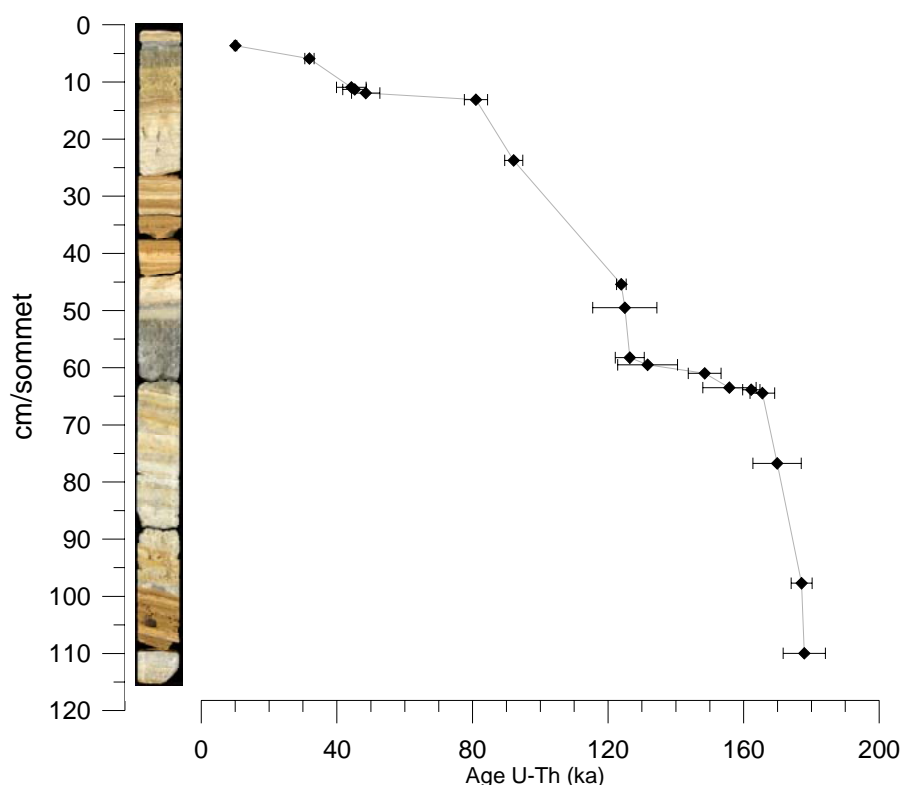


Figure IV. 16 Courbe de croissance basée sur les points d'ancrage du modèle d'âge

Pour les zones entre 13 et 23 cm ainsi que 42 et 65 cm/sommet, le modèle d'âge est à prendre avec précautions et ne remet en aucun cas en cause ceux des autres enregistrements de la même période des localisations proches. Cette chronologie apparaît relativement robuste

jusqu'à d12.5. En effet, selon le modèle d'âge, ce tronçon du carottage recouvre la période des derniers 50 ka ; période pour laquelle nous disposons d'autres enregistrements bien datés provenant de la même grotte (Genty et al., 2003; 2005; 2006). Bien qu'il existe un léger décalage de quelques milliers d'années entre l'enregistrement de Vil-car-1 et les autres enregistrements pour la période 35 à 40 ka, nous constatons une similitude des variations isotopiques et de leur chronologie entre les échantillons (Figure IV.17).

Dans le chapitre V discussion nous détaillerons davantage la comparaison avec d'autres enregistrements. Toutefois, la mise en parallèle de nos profils isotopiques avec ceux de l'échantillon CC5 de l'Antro del Corchia dans le centre de l'Italie (Drysdale et al., 2005) ainsi qu'avec l'enregistrement composite de la grotte de Soreq en Israël (Bar-Matthews et al., 2000; Bar-Matthews et al., 2003), nous permet de vérifier que notre modèle d'âge est cohérent pour des périodes au moins plus reculées que 50 ka (Figure IV.18).

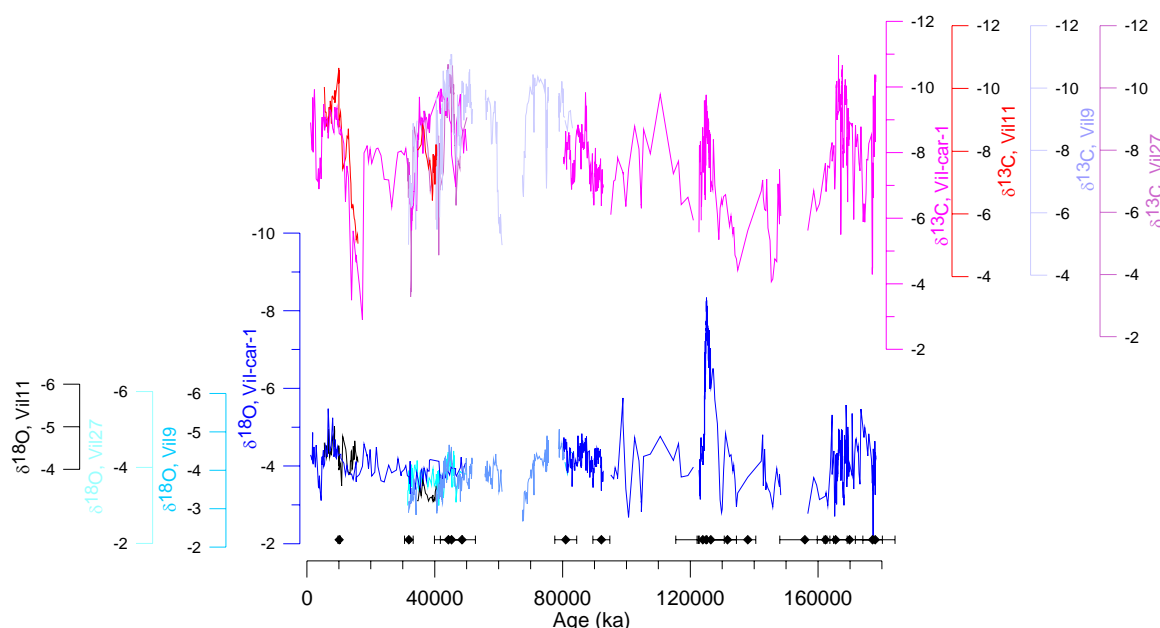


Figure IV. 17 Profils isotopiques (‰ PDB) de Vil-car-1 en fonction du temps : comparaison avec d'autres enregistrements de la grotte de Villars (Genty et al., 2003; 2005; 2006)

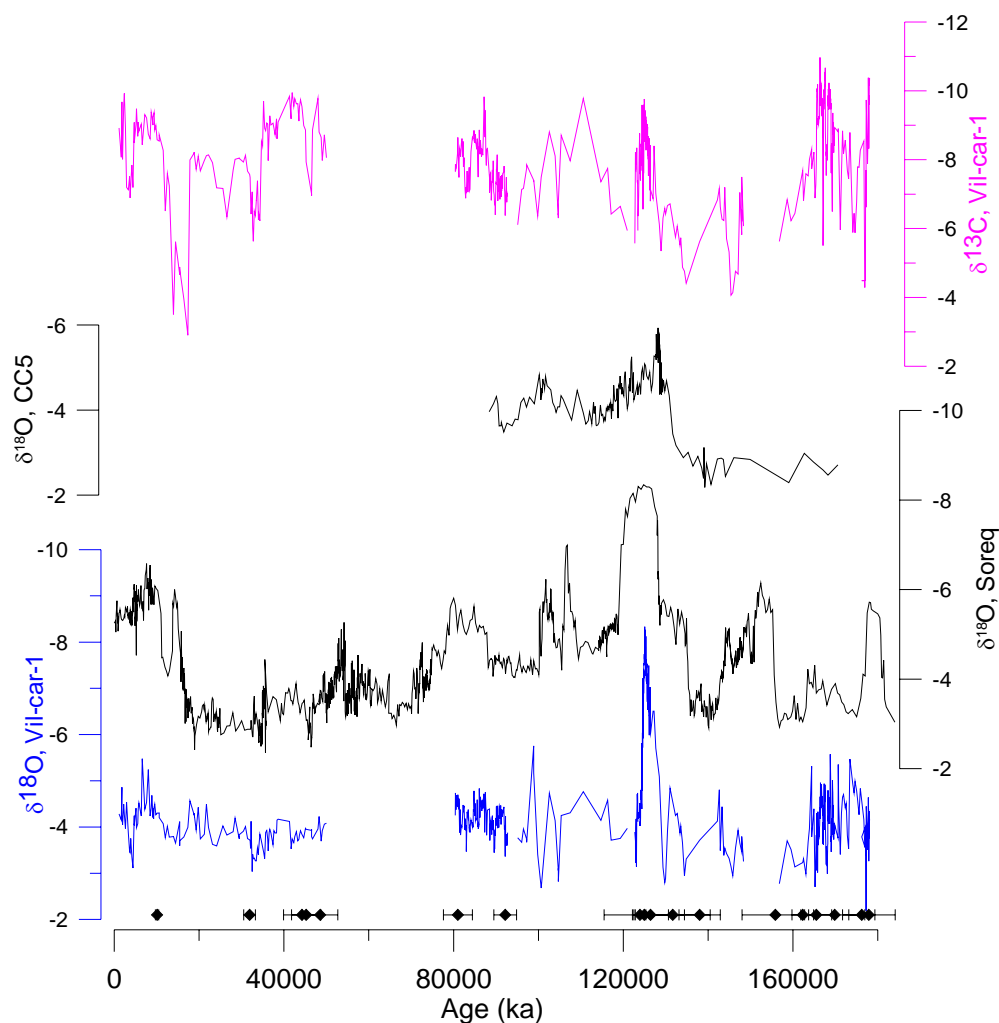


Figure IV. 18 Profils isotopiques (‰ PDB) de Vil-car-1 en fonction du temps: comparaison avec l'enregistrement de la grotte de Soreq (Bar-Matthews et al., 1999) et celui de la stalagmite CC5 de l' Antro del Corchia (Drysdale et al., 2005).

IV-1-3-5 Reconnaissance des stades isotopiques

L'établissement de cette chronologie nous permet de faire un lien entre les profils isotopiques, la pétrographie du carottage et les événements climatiques majeurs reconnus dans les autres archives climatiques.

Dans ce paragraphe nous assignons les entités pétrographiques du carottage et les variations isotopiques correspondantes aux événements climatiques connus (Tableau IV. 3).

| cote (cm/sommet) | péetrographie | $\delta^{18}\text{O}_c(\text{‰})$ | $\delta^{13}\text{C}_c(\text{‰})$ | âge selon modèle (ka) | Stades isotopiques et événements climatiques |
|---------------------|--|---|---|--------------------------|---|
| 63,5 à 112,75 | DCC au début, puis zone argileuse, puis WPC, minigours | oscillations entre -2,3 et -5,6 | appauvrissement puis enrichissement ac oscillations ($>1\text{‰}$) (Valeurs les + faibles du profil) | 178-156 | MIS6 précoce |
| 63,5 | d63,5 liserai argileux +chgt pétrographie: WPC à DCC | | | 156-148 | maximum glaciaire MIS6 |
| 63,5 à 60,15 | DCC | de -4,8 à -2,9 | de -7,5 à -4 | 148-134,5 | MIS6 tardif |
| 60,15 à 47,2 | DCC + calcite nébuleuse entre 48,5 et 59,3 cm/sommet | appauvrissement de -5,5 (de -2,9 à - 8,4) Valeurs les + faibles du profil | appauvrissement de -5,2 (de 4,4 à -9,8) | 134,5-124,6 | TII et MIS5e |
| 47,2 | d47,2 liserai argileux, chgt pétrographie: DCC à WPC | | | 124,6 | refroidissement mid-eemien? |
| 47,2 à 42 | WPC laminée | de -6 à -3,1 tendance globale à enrichissement | de -9,6 à -5,6 | 124,5-122,7 | Transition MIS5e/MIS5d? |
| 42,0 | d42,0, liserai argileux, chgt de pétrographie WPC-Zone argileuse | | | | paroxysme du 5d? |
| 42 à 24,3 | zone argileuse | forte variabilité | forte variabilité | 121-95 | ??MIS5c+/-b? |
| 24,3 à 12,55 | WPC riche en détritique, minigours | oscille -3,4 à -4,8 | -6,4 à -9,8 (large pic) | 80-92 | MIS5a |
| 12,5 | d12,5: alt argile et veines de calcite sombre | | | 80-50 | MIS4+début MIS3 |
| 12,25 à 6,9 | calcite poreuse riche détritique + minigours | oscille autour de -3,9, fble variabilité | -8 à -10 | 46-34,5 | MIS3 moyen: DO13-DO6 |
| 6,9 à 4,45 | dominance de DCC | -4,6 à -3 | -8,2 à -5,6 | 34,5-18 | MIS3 tardif |
| 4,45 à 4,05 | DCC | -3,6 à -4,1 | -2,9 à -5,6 (Valeurs les + élevées du profil) | 17,8-14 | MIS2 |
| 4,05 à 3,9 | DCC | stable (-3,8 à -4) | -3,5 à -7,6 | 14-12,5 | TI (première partie) |
| 3,9 | d3,90, liserai argileux | | | 12,5-12 | YD |
| 3,9 à 0 | DCC puis calcite poreuse + détritique | -3,1 à -5,5 | -6,9 à -9,9 | 11,5 à 0 | TI (2e partie) + Holocène |

Tableau IV. 3 Tableau des correspondances entre (1) les entités pétrographiques, (2) les variations isotopiques du carottage et (3) les événements climatiques connus. Les lignes grisées correspondent aux discontinuités. On notera que les périodes de temps des tronçons 6,9-4,45 et 4,45-4,05 cm/sommet ne correspondent pas exactement aux limites des stades isotopiques prédites par (EPILOG, 2000) : compte tenu du peu de datations dont on dispose dans cette partie du carottage, l'attribution des stades isotopiques et événements climatiques aux tronçons de calcite est principalement basée sur la morphologie de la courbe en $\delta^{13}\text{C}_c$.

- Ainsi, selon la chronologie U-Th, la partie de la concrétion située entre la base et d63,5 a précipité au début de l'avant dernière glaciation. Il est important de noter que le $\delta^{13}\text{C}_c$ atteint à la fin de ce tronçon, les valeurs les plus appauvries du profil. Entre 42 et 65 cm (165,7 et 120 ka), on rappelle que le modèle d'âge est à considérer avec précautions.

- Selon ce dernier, la discontinuité d63,5 correspondrait à une cessation de croissance entre ~156 et ~148 ka. Ceci correspond au maximum de volume de glace du MIS 6 (Martinson et al., 1987). La calcite sombre et compacte entre 63,5 et 60,15 aurait précipité entre ~148 et ~134,5 ka. Cet épisode appartient à la fin de l'avant-dernière glaciation. Entre ~134,6 et ~127,2 ka, les compositions isotopiques enregistrent un fort appauvrissement au sein duquel a lieu un bref retour vers des valeurs plus enrichies. Compte tenu des âges, cet appauvrissement correspond à la transition abrupte entre MIS 6 et MIS 5, soit tout ou partie de la Terminaison II (TII). Les compositions isotopiques rallient leur optima à ~125 ka : à la limite entre la DCC et la calcite plus blanche et laminée (nébuleuse) pour le $\delta^{18}\text{O}_c$ (125,061 ka), dans la calcite nébuleuse à 124,95 ka pour le $\delta^{13}\text{C}_c$. Le pic négatif de l'oxygène aurait eu lieu entre 124,6 et 128 ka (point à mi-hauteur des transitions). Le décalage observé entre $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ est de quelques centaines d'années d'après la chronologie construite.
- Nous disposons de peu de dates utilisables pour contraindre l'âge des discontinuités d47,2, d44,10, et d42 : U-Th-J à 49,50 cm/sommet à $125,0 \pm 9,4$ ka et U-Th-AI à 45,40 cm/sommet à $123,910 \pm 5,3$ ka ; l'âge de ces discontinuités est donc relativement incertain : entre 124,5 et 124,6 ka pour d47,2 et 123,5 pour d44,1. Compte tenu du comportement du $\delta^{13}\text{C}_c$ de part et d'autre (voir chapitre V), elles correspondraient à des détériorations climatiques. Nous assignons donc d47,2 au refroidissement mid-Eémien. Par conséquent, la WPC laminée entre 47,2 et 42 cm/sommet correspondrait à la fin du MIS 5e.
- La zone argileuse entre 42 et 24 cm n'a pu être datée correctement car elle est trop riche en éléments détritiques. Les datations réalisées au-dessus et au-dessous, nous amènent à déduire qu'elle a été déposée entre les MIS 5a et MIS 5e, et correspondrait au 5c-5b. La zone entre 24,3 et 12,5 cm/sommet, constituée de WPC, relativement riche en détritique et comportant des minigours a précipité entre ~92 et ~80 ka, soit au cours du MIS 5a.
- La discontinuité d12,5 selon le modèle d'âge correspond à une cessation de croissance entre 80 et 50 ka. Ceci est en phase avec le MIS 4 et ses abords.
- La calcite poreuse riche en détritique et comportant des minigours entre 12,25 et 6,9 cm/sommet possède une chronologie solide de part les datations dans l'ordre stratigraphique présentes à cet endroit et la ressemblance du profil de Vil-car-1 avec d'autres profils issus de la même grotte. Elle a précipité entre 46 et 35 ka, au cours du MIS 3. La période de croissance de ce tronçon recouvre les événements millénaires de la dernière glaciation. Elle s'achève par une augmentation abrupte du $\delta^{13}\text{C}_c$ de +2,8 ‰ entre 35,7 et 34,3 ka.
- Le tronçon suivant est dominé par de la calcite sombre compacte ayant précipité entre 34 et 18 ka, au moment de l'entrée dans le MIS 2. On y observe une transition pétrographique, de calcite poreuse riche en éléments détritiques à calcite sombre et compacte (d6.5).

Dans la partie sommitale du tronçon, nous ne disposons de peu de dates à ~10 ka et à 40 ka (Tableau IV. 1). La chronologie des événements plus récents que 40 ka est donc peu contrainte et peut être décalée.

- La calcite sombre et compacte entre 4,45 et 4,05 cm/sommet a précipité entre ~17,8 et 14 ka selon le modèle d'âge qui est peu précis à cet endroit du carottage. Les valeurs les plus enrichies du $\delta^{13}\text{C}_c$ correspondent au MIS 2 incluant donc le dernier maximum glaciaire (DMG). Il est délicat de faire une distinction entre MIS 2 et DMG à cause de la

faible résolution et du petit nombre de datation dont on dispose. Cet épisode débute par un enrichissement de +5 ‰. Il est suivi par un appauvrissement de -4,1 ‰, entre 14 et 12,5 ka selon le modèle d'âge qui correspondrait au début de la Terminaison I (TI). A 12,5 ka, la discontinuité d3,9 est synchrone d'un retour du $\delta^{13}\text{C}_c$ vers des valeurs enrichies. Cet événement correspond probablement au refroidissement du Younger Dryas.

- La zone ayant précipité dans les 3,9 cm sommitaux correspond donc la fin de la Terminaison I et à l'Holocène. La discontinuité d1,5 se trouve juste à la suite d'un enrichissement de +1,8 ‰ en $\delta^{13}\text{C}_c$ et de +1,1 ‰ en $\delta^{18}\text{O}_c$. Selon le modèle d'âge de Vil-car-1, cette excursion positive aurait duré de 4,5 à 2,6 ka pour le $\delta^{13}\text{C}_c$ et 4,5 à 3,3 ka pour le $\delta^{18}\text{O}_c$. Il se peut qu'elle soit l'empreinte de « l'événement à 8,2 ka », décalée dans le temps par notre chronologie.

IV-1-4 Composition chimique en éléments traces du plancher Vil-car-1

IV-1-4-1 Résultats des analyses des éléments traces

Les analyses des éléments traces ont été effectuées avec un pas moyen de 2 mm sur le tronçon sommital de 0,7 à 20,1 cm/sommet ainsi que sur la partie inférieure du carottage concernée par les problèmes de datation (entre 43,35 et 72,20 cm).

Les éléments analysés sont (Tableau IV. 4):

-Mg, Sr, Ba pour les alcalino-terreux

-K, Na pour les alcalins

-Ti, Zn, Fe, Mn pour les métaux de transition et Al qui appartient à la catégorie des métaux.

L'U et le Th ne sont pas mesurés en routine sur l'ICP-AES. Nous avons effectué des tentatives de mesure de la concentration de l'uranium mais les résultats ne se sont pas révélés concluant : la concentration est trop faible par rapport au seuil de détection. Toutefois, les analyses U-Th fournissent quelques mesures de la concentration du ^{238}U et du ^{232}Th qui sont les isotopes largement majoritaires de chacun des deux éléments et qui peuvent donc être assimilés à sa concentration.

| | Mg/Ca | Sr/Ca | Al/Ca | Ba/Ca | Fe/Ca | K/Ca | Mn/Ca | Na/Ca | Ti/Ca | Zn/Ca |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| min | 0,266 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,008 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | 0,013 |
| max | 2,594 | 0,062 | 2,069 | 0,154 | 1,600 | 50,857 | 0,080 | 82,668 | 0,720 | 0,905 |
| moy | 0,750 | 0,017 | 0,255 | 0,003 | 0,099 | 4,250 | 0,003 | 9,768 | 0,000 | 0,137 |

Tableau IV. 4 Résultats des analyses des éléments mineurs et en traces de Vil-car-1

Les données sont en mmol/mol de Ca, rapports calculés par ajustement systématique à une concentration en calcium de 20 ou 40 ppm. $1\sigma = 0,5\%$

Les variations de concentration des éléments le long du carottage sont assez disparates même au sein d'une même famille chimique (Figure IV. 19). Il est important de distinguer deux types majeurs de comportement le long du profil.

- Mn, Ti, Ba, Fe ne montrent pas de tendance à long terme mais des pics de concentration très localisés. Certains correspondent à des discontinuités pétrographiques comme c'est le cas, par exemple à la cote 12,5 cm. D'autres pics (ex : 16 cm/sommet) seraient plutôt à mettre en relation avec des variations des isotopes stables; une dernière hypothèse serait qu'ils peuvent être liés à une pollution.

- Mg, Al, Sr, K, Na, Zn montrent des tendances à plus long terme. On note en particulier qu'il existe une corrélation entre la concentration en magnésium et en ^{13}C dans la partie inférieure.

Aucune corrélation entre Mg/Ca et Sr/Ca n'est clairement mise en évidence ($R^2 = 0,0053$), ceci suggère que le phénomène de précipitation de calcite dans l'épikarst (*prior calcite precipitation*, PCP) n'a pas eu lieu (Fairchild et al., 2000).

L'Aluminium est décrit dans des études antérieures comme appartenant à la phase détritique (Kaufman et al., 1998) : on constate en effet que son profil est en accord avec la pétrographie et avec le profil basse résolution dont on dispose en ^{232}Th ou en rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$).

Dans la partie supérieure (Figure IV. 20), on note la présence des pics de concentration en K, Na, Zn, Al juste au moment de l'enrichissement en $\delta^{13}\text{C}_c$ entre 4,35 et 4,40 cm/sommet. Le phénomène ne se reproduit qu'à bien moindre amplitude au niveau de l'excursion positive de 1,70 cm.

Le Mg apparaît comme relativement stable dans cette partie comparativement à ce que l'on observe dans l'autre tronçon étudié. Son niveau de base montre une tendance à l'augmentation permanente. On observe toutefois quelques petits pics plus ou moins synchrones aux excursions positives du $\delta^{13}\text{C}_c$.

Dans la partie inférieure (Figure IV. 21), la caractéristique la plus remarquable est la forte similitude de comportement entre la concentration en Mg et le $\delta^{13}\text{C}_c$. Bien que la résolution soit moindre que pour le profil en isotopes stables, le surprenant pic en Mg/Ca est matérialisé par plusieurs points. Il ne s'agit donc pas d'un artéfact.

Une autre caractéristique majeure de cet enregistrement est un pic spectaculaire des concentrations en K, Na, Zn, légèrement marqué en Al entre 59 et 60 cm/sommet.

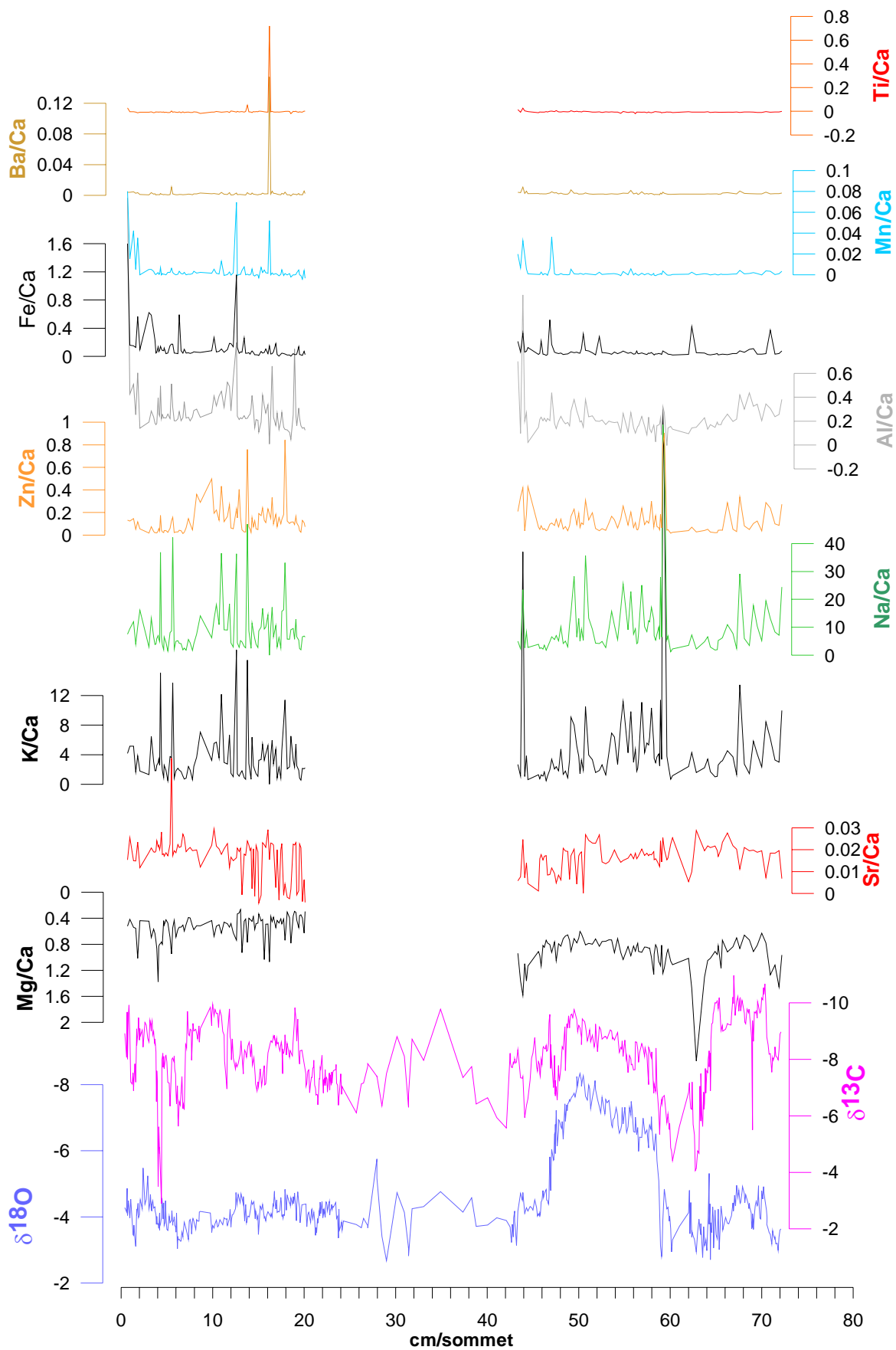


Figure IV. 19 Comparaison des profils en isotopes stables (‰ PDB) et en éléments traces (mmol/molCa) de Vil-car-1. Attention Mg/Ca en échelle inverse.

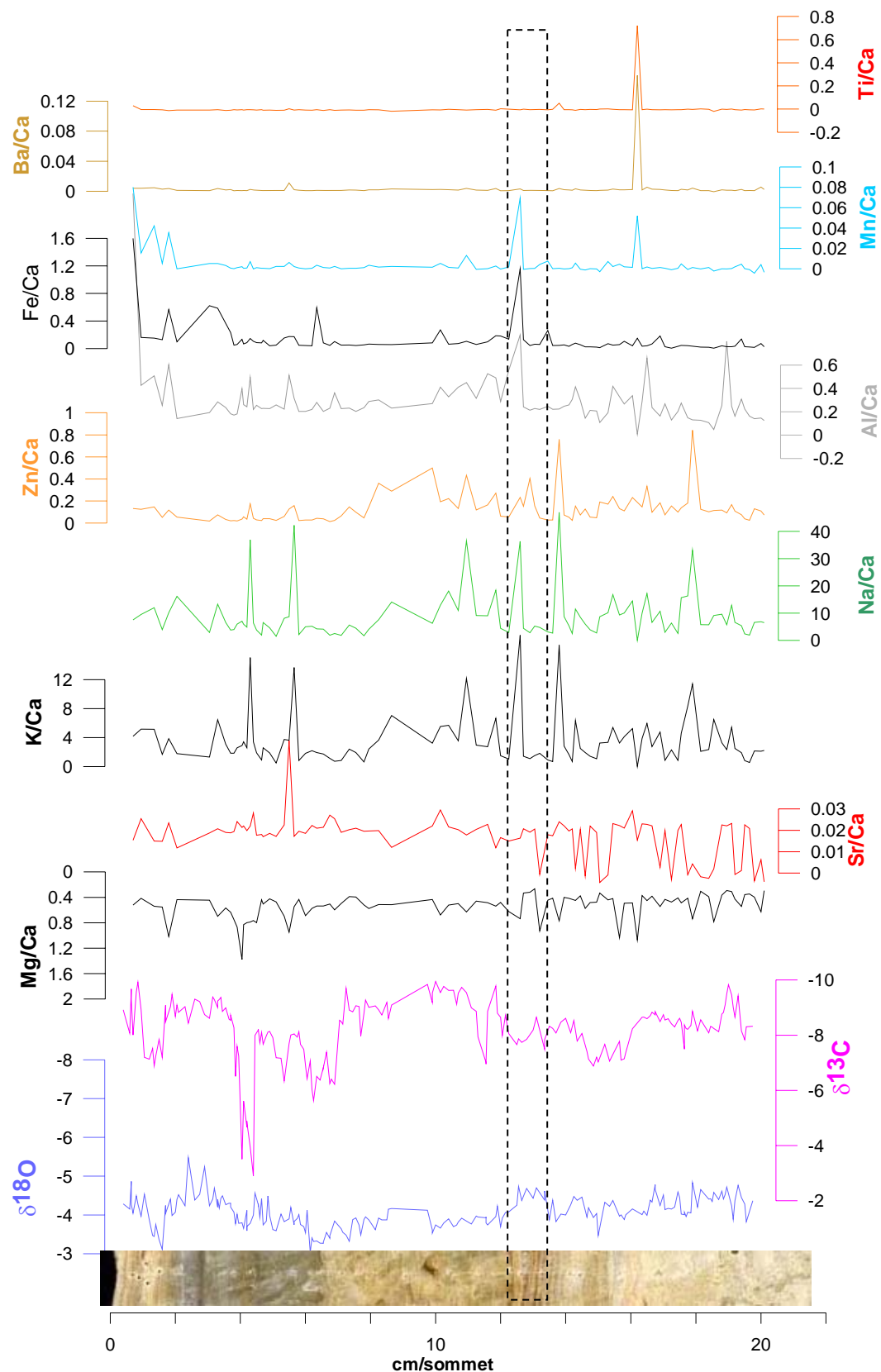


Figure IV. 20 Comparaison des profils en isotopes stables (‰ PDB) et en éléments traces (mmol/molCa) sur le tronçon 0,7-20,1 cm/sommet de Vil-car-1. Attention : Mg/Ca en échelle inverse. Les pointillés matérialisent les limites de la discontinuité d12,5.

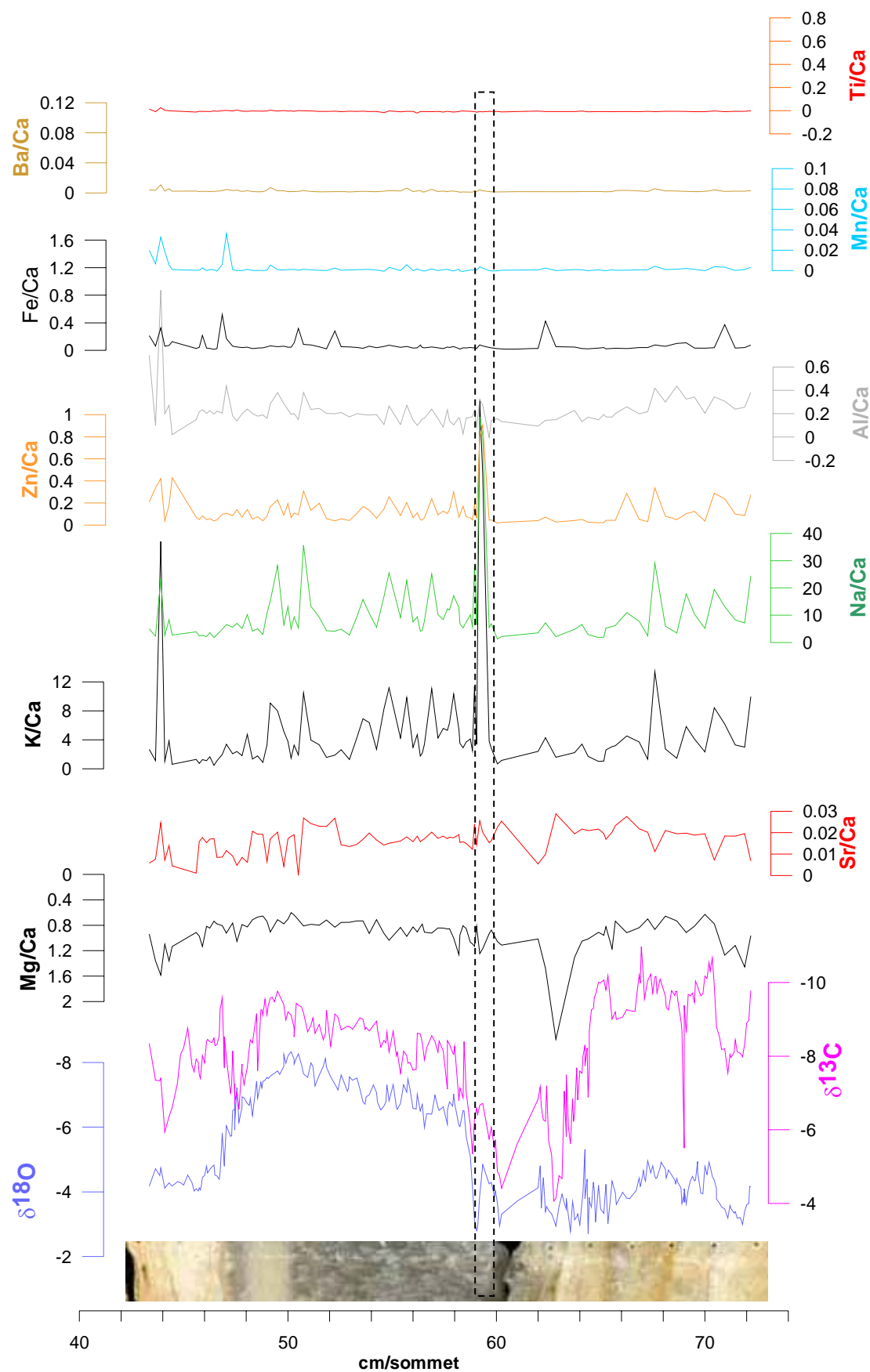


Figure IV. 21 Comparaison des profils en isotopes stables (‰ PDB) et en éléments traces (mmol/molCa) sur le tronçon 43,35-72,20cm/sommet de Vil-car-1. Attention : Mg/Ca en échelle inverse. La bande pointillée correspond aux pics de concentration du K, Zn et Na.

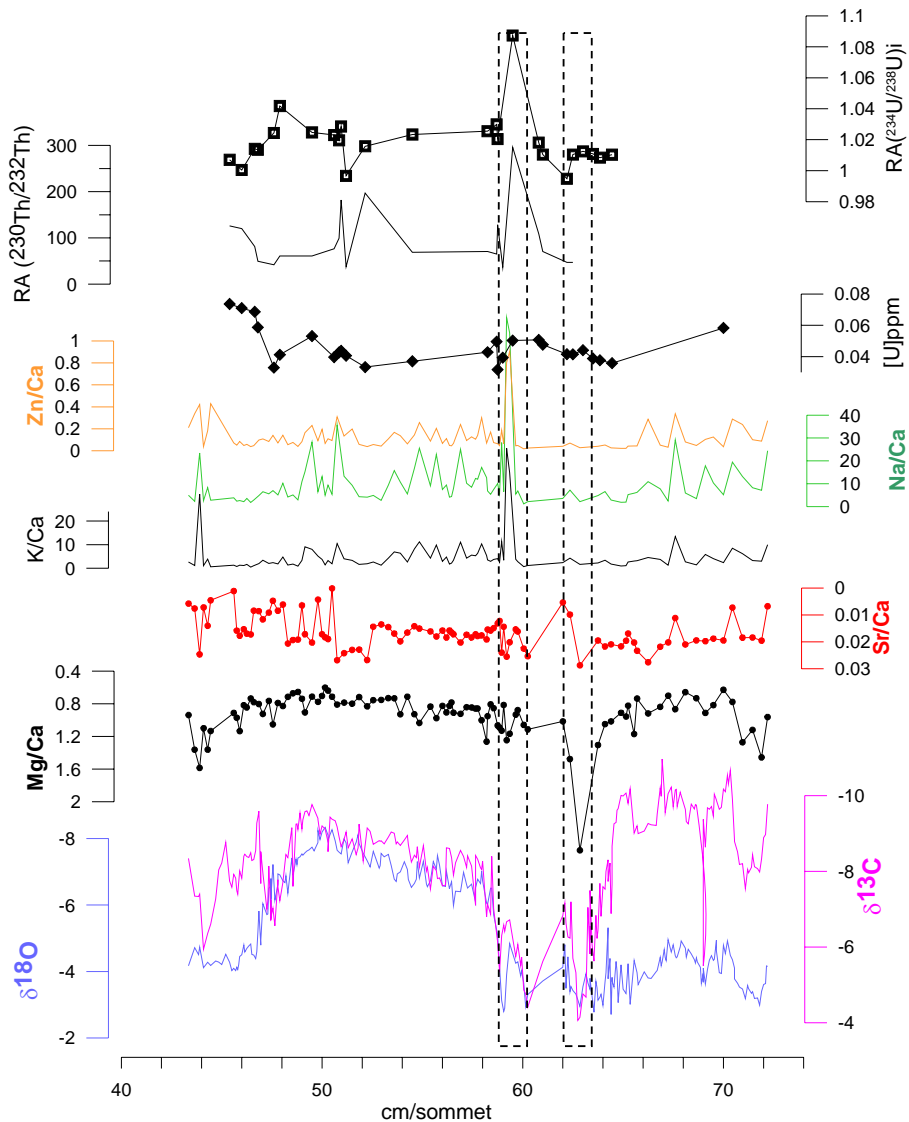


Figure IV. 22 Comparaison des profils en isotopes stables (‰ PDB), traces et mineurs (mmol/molCa), rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_i$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Les pointillés matérialisent les deux perturbations majeures du système mises en évidence.

IV-1-4-2 Interprétations des résultats en éléments traces

Si nous confrontons les résultats des analyses U-Th avec ceux de la concentration en éléments traces dans la perspective de comprendre pourquoi nos datations sont inversées et parfois trop âgées de plusieurs dizaines de milliers d'années sur le tronçon 42-65cm/sommet de la carotte, on constate qu'il y a plusieurs endroits où le système a été perturbé (Figure IV. 22) :

Par ordre chronologique :

- entre 63,35 et 62 cm/sommet, un pic de concentration de magnésium, atteste de ce qui pourrait être un flush (Hellstrom and McCulloch, 2000) ;

- entre 60 et 59 cm/ sommet, on enregistre une perturbation dans les isotopes radiogéniques, avec entre autre une augmentation importante des rapports d'activités du ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_i$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), mais uniquement matérialisé par un point. Etant donné sa proximité au pic de concentration en K, Na, Zn, nous le considérerons toutefois avec attention.

Ces points correspondent à l'optimum de la phase définie comme un « Bølling-Allrød (BA) » par les isotopes stables de la calcite. Il est peu probable que ces éléments mineurs soient arrivés avec des particules détritiques dans la mesure où cette zone apparaît comme pure et où le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est élevé.

Conclusion sur l'interprétation des éléments traces en vue d'expliquer les inversions chronologiques

Bien que ces analyses, nous permettent de mettre en évidence des perturbations du système, il semble que cela soit lié davantage à un temps de résidence de l'eau en amont du dépôt et pas d'un apport post-dépôt éventuellement conséquence d'une re-circulation d'eau. Toutefois, nous constatons que l'alimentation du plancher est complexe, ce qui explique peut-être en partie les perturbations du système chronologique.

IV-1-5 Profil en luminescence de l'échantillon Vil-car-1

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les mesures de luminescence sur la calcite des spéléothèmes permettent de caractériser la matière organique prisonnière du réseau cristallin. Dans la mesure où cela apporte également des indications sur la paléohydrologie du système, nous avons appliqué cette méthode au tronçon du carottage Vil-car-1 situé entre 42 et 70 cm/sommet et pour lequel le système U-Th apparaît perturbé. Toutefois, des études préalables (Genty et al., non publié) ont montré que la luminescence à Villars est faible. Néanmoins, en travaillant souvent à la limite de la technique, nous avons pu réaliser les analyses. Dans la mesure où la pétrographie (changement de pétrographie, cassures...) est irrégulière et le taux de croissance peu contraint à cet endroit du carottage, nous nous concentrerons sur la longueur d'onde d'émission dans l'interprétation.

IV-1-5-1 Résultats des analyses de luminescence de Vil-car-1

L'intensité de la luminescence varie de 214 à 990 unités. On observe que l'intensité est plus élevée pour les zones composées de DCC (<600 nm) et qu'elle est inférieure à 400 nm pour la partie entre d47,2 et d44,1 qui constitue la zone la plus blanche opaque (WPC) du tronçon étudié.

La longueur d'onde d'émission varie de 385 à 424 nm (Figure IV. 23). Entre les discontinuités d44,1 et d47,2, ainsi qu'au-dessous de d63,5, elle est supérieure à 410 nm, tandis qu'elle est plus faible partout ailleurs.

IV-1-5-2 Interprétation de la luminescence

Le profil en intensité semble lié à la pétrographie surtout dans la zone sommitale du tronçon. Dans la mesure où la pétrographie est variable et où les datations U-Th ne nous

permettent pas de nous prononcer à coup sûr sur le taux de croissance, nous ne pouvons prendre le risque de l'interpréter en terme de production végétative en surface (cf Chapitre I).

Dans les zones où la longueur d'onde d'émission est élevée (en dessous de d63,5 et entre d47,2 et d44,1), la matière organique prisonnière du réseau calcitique serait relativement peu dégradée, impliquant soit une meilleure connexion ente la grotte et le sol, soit des conditions de surfaces moins propices à sa dégradation, c'est-à-dire plus froides et plus sèches (Baker and Genty, 1999; McGarry and Baker, 2000; Proctor et al., 2000). Dans notre cas, il semble que la deuxième hypothèse soit la meilleure. En effet, selon notre modèle d'âge, la zone au-dessous de la discontinuité d63,5 a poussé pendant le MIS 6 et celle localisée au-dessus de d47,2 après le refroidissement Mid-Eémien (Figure IV. 1). Entre ces deux périodes, au cours du MIS 5e et du MIS 6 tardif, le climat aurait été plus propice à une bonne humification de la matière organique. Nous pouvions nous y attendre pour ce qui est de la partie post-TII mais il semblerait qu'un climat apte à générer une bonne dégradation de la matière organique régnait déjà à la fin de la précédente période glaciaire (63 et 59 cm, MIS 6 tardif).

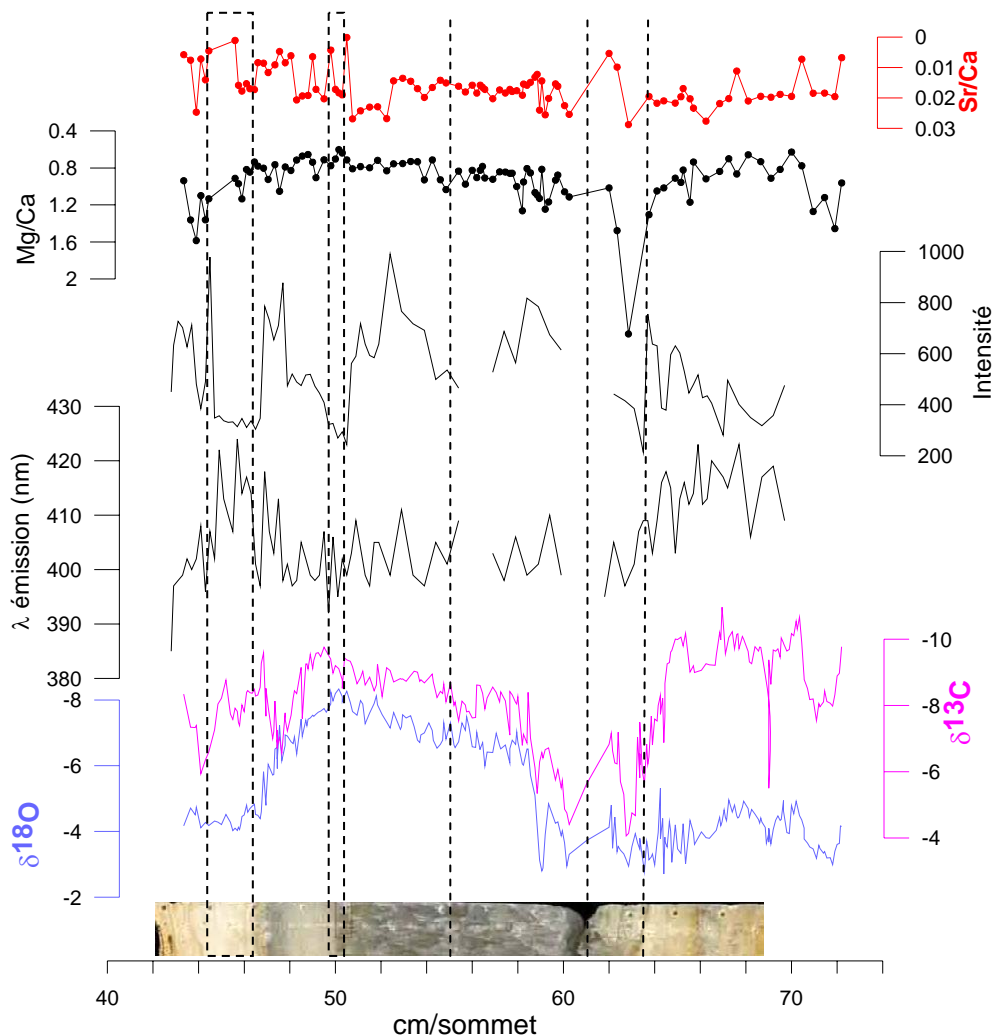


Figure IV. 23 Profils en isotopes stables (‰ PDB), Mg/Ca, Sr/Ca (mmmol/mol Ca) et proxys de luminescence

IV-1-6 Apports des inclusions fluides pour les calculs de paléotempératures

D'une manière générale, les enregistrements isotopiques de la grotte de Villars ont toujours donné des variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ bien plus marquées, plus significatives et plus reconnaissables que celle du $\delta^{18}\text{O}_c$. La chute de -5 ‰ découverte dans la composition isotopique de la calcite du carottage constitue une occasion unique de tenter une reconstruction de la paléo-température grâce aux formules d'équilibre isotopique dans une zone où le $\delta^{18}\text{O}_c$ montre une variation forte.

La composition isotopique de l'eau ($\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$, $\delta\text{D}_{\text{dw}}$) des inclusions fluides de 11 échantillons prélevés de part et d'autre de ce que l'on assimile à la TII, ont été analysés. Les mesures se répartissent en trois séries :

- 1) Vil-car1-IF-A et Vil-car1-IF-B
- 2) Vil-car1-IF-C, Vil-car1-IF-D, Vil-car1-IF-E, Vil-car1-IF-F
- 3) Vil-car1-IF-G, Vil-car1-IF-H, Vil-car1-IF-I, Vil-car1-IF-J et Vil-car1-IF-K

IV-1-6-1 Résultats des analyses de la composition isotopiques des inclusions fluides

La gamme des valeurs varie de -6,80 à -5,57 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ et de -47,7 à -36,0 ‰ pour le $\delta\text{D}_{\text{dw}}$ (Tableau IV. 5 et Figure IV. 24). La variabilité du $\delta\text{D}_{\text{dw}}$ est plus forte que ce que l'on enregistre dans l'eau d'infiltration moderne mais elle est similaire pour ce qui est du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$.

Nous constatons que les points correspondant aux inclusions fluides se trouvent sur la droite météorique locale aux barres d'erreurs près, ce qui renforce notre confiance dans les résultats obtenus pour les deux éléments (Figure IV. 24). Les analyses des échantillons Vil-car1-IF-I et Vil-car1-IF-J ont échoué pour des problèmes de stabilité du broyeur ou de quantité insuffisante d'eau extraite pour la réalisation de la mesure dans de bonnes conditions. Trois points sont significativement éloignés de la droite météorique locale (DML) : ils correspondent aux analyses Vil-car1-IF-A, Vil-car1-IF-B et Vil-car1-IF-K. Les toutes premières analyses réalisées (Vil-car1-IF-A et Vil-car1-IF-B) en violet sur la figure sont en dessous de la droite météorique locale (Figure IV. 24). Nous rappelons qu'une année sépare la première et la deuxième série et que la technique a été améliorée entre les deux. H. Vonhof qui a réalisé les mesures, signale que la quantité d'eau d'extraite de l'échantillon Vil-car1-IF-B était légèrement en dessous de la limite nécessaire. L'échantillon K de la série 3 a été mesuré à deux reprises mais il est probable que l'instabilité du broyeur ait perturbé sa mesure (répliques en attente). Compte tenu de la variabilité de la composition de l'eau météorique autour de la DML, l'éloignement de ces points par rapport à la DML n'est pas très important.

| Echantillons | | | $\delta^{18}\text{O}$ SMOW | écart type | δD SMOW | écart type |
|-----------------------|--------|----------------|-------------------------------|------------|--------------------------|------------|
| Eau d'infiltration | | | | | | |
| galerie inf Stt 1A | | | -6,4 (n=26) | 0,05 | -39,4 (n=21) | 1,11 |
| galerie inf Stt 1B | | | -6,4 (n=31) | 0,06 | -39,4 (n=23) | 0,74 |
| galerie sup Stt10A | | | -6,2 (n=30) | 0,23 | -37,2 (n=25) | 1,97 |
| galerie sup Stt 10B | | | -6,2 (n=22) | 0,06 | -37,3 (n=18) | 1,33 |
| moyenne et écart type | | | -6,3 | 0,10 | -38,33 | 1,24 |
| Inclusions fluides | cm/top | | $\delta^{18}\text{O}$ | err | δD | err |
| Vil-car1-IF-K (3) | 64,85 | MIS6 précoce | -5,57 | 0,2 | -38,70 | 2 |
| Vil-car1-IF-A (1) | 62,8 | MIS6 précoce | -6,35 | 0,2 | -47,70 | 2 |
| Vil-car1-IF-H (3) | 60,8 | MIS6 tardif | -6,16 | 0,2 | -36,90 | 2 |
| Vil-car1-IF-D (2) | 60,8 | MIS6 tardif | -6,60 | 0,2 | -42,90 | 2 |
| Vil-car1-IF-C (2) | 59 | T II | -6,10 | 0,2 | -36,00 | 2 |
| (Vil-car1-IF-J) (3) | 56 | MIS5E | échoué | | | |
| Vil-car1-IF-E (2) | 54,5 | MIS5E | -6,30 | 0,2 | -42,40 | 2 |
| Vil-car1-IF-G (3) | 50,8 | MIS5E | -5,86 | 0,2 | -36,00 | 2 |
| Vil-car1-IF-F (2) | 50,6 | MIS5E~opti d18 | -6,80 | 0,2 | -45,00 | 2 |
| (Vil-car1-IF-B) (1) | 50,6 | MIS5E~opti d18 | -5,85 | 0,2 | -42,70 | 2 |
| (Vil-car1-IF-I) (3) | 49,5 | optimum d13C | échoué | | | |
| moyenne et écart type | | | -6,18 | 0,39 | -40,92 | 4,20 |

Tableau IV. 5 Composition isotopique de l'eau d'infiltration actuelle des inclusions fluides du carottage Vil-car-1

Pour l'eau d'infiltration moderne, les mesures ont été effectuées par D. Genty ((Genty, 2008) et non publié) : les stations 1a, 1b appartiennent au réseau inférieur tandis que les stations 10A et 10B sont localisées dans le réseau supérieur. La mesure des inclusions fluides a été réalisée par H. Vonhof (Amsterdam) : Le chiffre entre parenthèses dans la colonne « échantillons » correspond au numéro de la série. Les lignes grisées sont les analyses n'ayant pas abouti jusqu'à présent; la troisième colonne indique à quelle période sur la courbe en $\delta^{18}\text{O}_c$, le prélèvement a été effectué. Vil-car1-IF-B fait partie de la première série, selon l'opérateur, la quantité d'eau extraite était un peu en dessous de la quantité requise pour une bonne mesure.

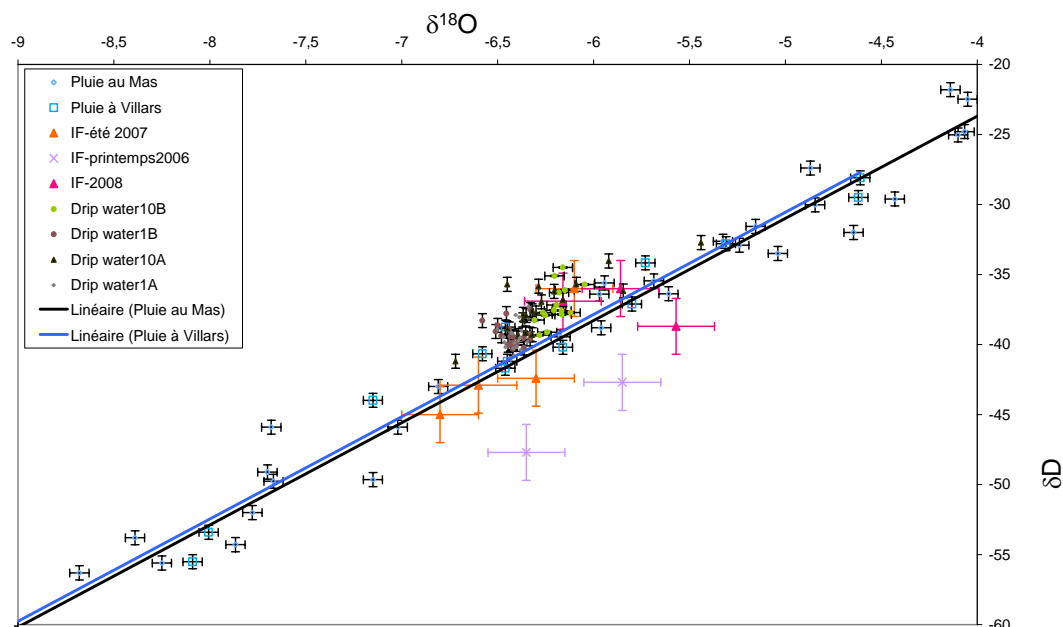


Figure IV. 24 Droite météorique locale (DML), composition des eaux d'infiltration actuelles et des inclusions fluides

La DML est tracée à partir de la composition de l'eau météorique. Les erreurs sur la mesure des eaux météoriques et d'infiltration sont de 0,5 ‰ pour le $\delta\text{D}_{\text{dw}}$, 0,05 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ à 1σ .

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, les échantillons correspondant aux compositions les plus proches des eaux d'infiltration actuelles ne sont pas systématiquement les points provenant des échantillons prélevés à proximité des optima climatiques détectés dans la composition isotopique de la calcite, ni même de la transition. Leur répartition semble aléatoire et n'a pas de lien avec la composition de la calcite (Figures IV.25 et IV.26).

En nous basant sur les 9 points dont nous disposons aujourd'hui, nous observons que la composition isotopique des IF ne montre pas de tendance particulière à l'appauvrissement ni même à l'enrichissement, synchrone à l'appauvrissement spectaculaire de la calcite qui loge ses inclusions : **elle oscille autour d'une constante** sans montrer de tendance particulière (Figures IV.25 et IV.26).

Un autre résultat majeur de ces analyses est que, si la moyenne de la composition isotopique en deutérium des inclusions fluides est légèrement appauvrie ($-40,9 \pm 4,2$ ‰) par rapport à celle de l'eau d'infiltration actuelle ($-38,3 \pm 1,2$ ‰), la moyenne de la composition isotopique de l'oxygène des inclusions fluides est de $-6,2 \pm 0,4$ ‰. Ce qui est **similaire à la moyenne de celle de l'eau d'infiltration de la grotte à l'actuel** ($-6,3 \pm 0,1$ ‰). Ceci était inattendu dans la mesure où les conditions climatiques et de précipitations de la calcite à l'actuel sont nécessairement différentes de celles du précédent glaciaire.

Nous pouvons donc conclure que $\delta^{18}\text{O}_w$ est relativement stable dans le temps et à travers les périodes climatiques les plus variées. Il s'agit toutefois de garder à l'esprit qu'il s'agit de résultats pionniers qui devront être confirmés à l'avenir. Ces mesures sont rares, car très peu de lignes aujourd'hui permettent de mesurer le δD_{dw} et le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ des IF.

IV-1-6-2 Interprétations des données de IF en terme de paléotempératures

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, le $\delta^{18}\text{O}_c$ de la calcite du carottage dépend de la température à laquelle la précipitation a eu lieu et de la composition $\delta^{18}\text{O}_w$ de l'eau d'infiltration à partir de laquelle la concrétion précipite. En admettant que les résultats de cette méthode pionnière d'analyse des inclusions fluides soient bien représentatifs de la composition de l'eau à partir de laquelle la calcite a précipité, et en admettant que la calcite ait bien précipité à l'équilibre isotopique, la chute brutale du $\delta^{18}\text{O}_c$ est donc essentiellement la conséquence d'une augmentation de température que nous pouvons quantifier dans la mesure où nous disposons de la valeur des deux inconnues nécessaires à son calcul. Plusieurs formules d'équilibres isotopiques permettent de déduire la température à laquelle la calcite a précipité à partir de valeurs du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ de l'eau d'infiltration. Nous avons retenu quatre d'entre elles : celle de Craig (Craig, 1965), celle de O'Neil (O'Neil et al., 1969), celle de Friedmann et O'Neil (Friedman and O'Neil, 1977) et celle de Kim et O'Neil (Kim and O'Neil, 1997). A l'actuel, la formule de Craig permet d'obtenir le résultat le plus proche de la température mesurée (Tableau IV. 6).

Dans la mesure où le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ des inclusions fluides est relativement constant sur le tronçon étudié les variations de température ont tendance à suivre les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ (tableau IV.6, Figure. IV.25). La température minimale enregistrée est au niveau de la cote 62,80 cm/sommet (Vil-car-IF-A) soit juste au-dessus de la discontinuité d63,5 et correspondrait à la phase la plus froide du précédent glaciaire enregistrée dans Vil-car-1 (~145 ka) selon le modèle d'âge. De l'autre côté de ce qui semble être un événement un peu plus chaud, à 60,8 cm/sommet, on retrouve des températures équivalentes pour le MIS 6. Nous considérerons Vil-car-IF-A comme

référence pour le stade 6. Vil-car-IF-B et Vil-car-IF-G fournissant des valeurs similaires pour des cotes voisines et proches des valeurs du $\delta^{18}\text{O}_c$ les plus appauvries, nous les assimilons à l'optimum du Dernier Interglaciaire.

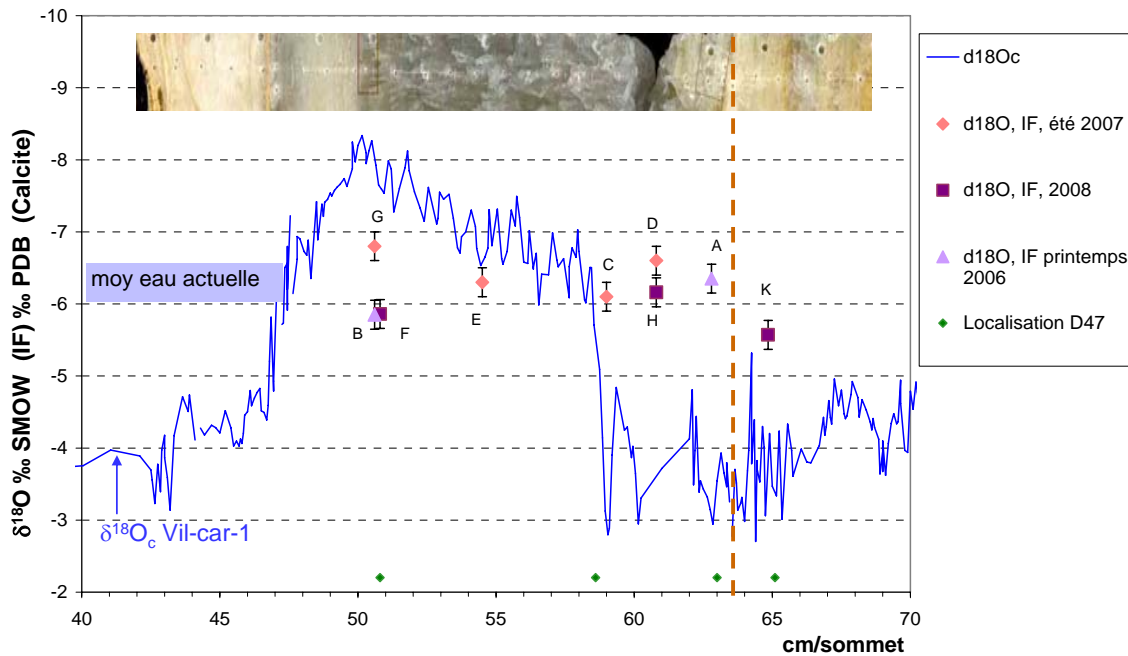


Figure IV. 25 $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) et $\delta^{18}\text{O}_w$ des inclusions fluides (‰ SMOW). Les pointillés marron matérialisent le hiatus correspondant à la discontinuité d63,5.

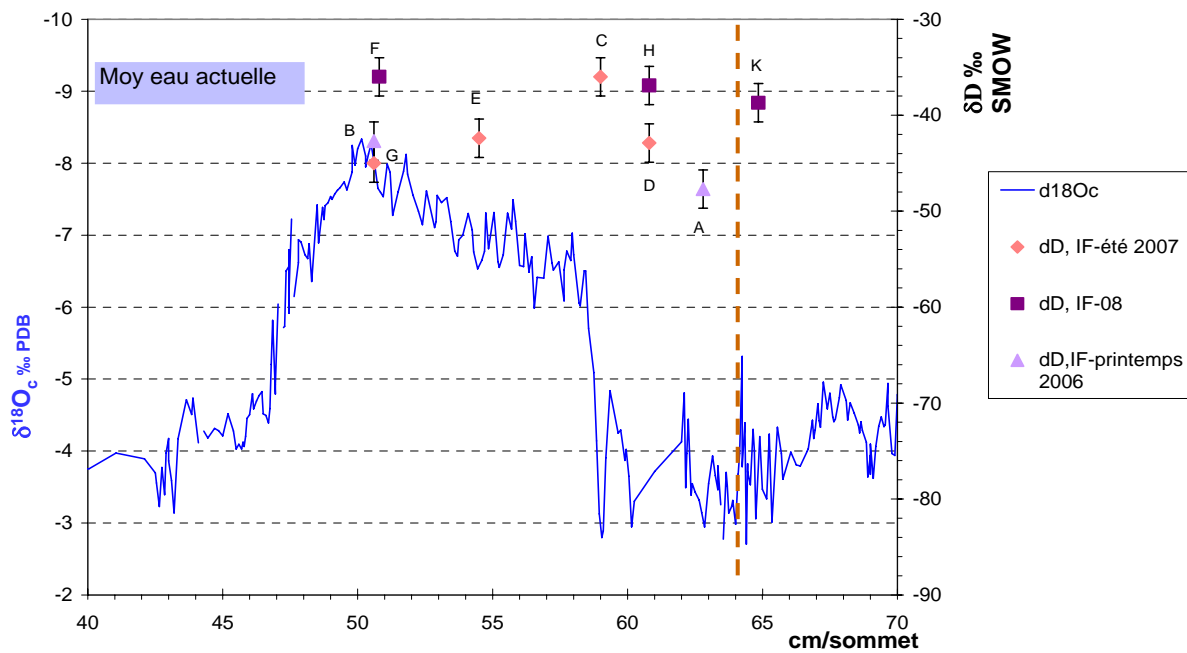


Figure IV. 26 $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB), et δD des inclusions fluides et leur incertitude à 1σ (‰ SMOW). Les pointillés marron matérialisent le hiatus correspondant à la discontinuité d63,5.

| Station | | Vil-#1A | | |
|--|--|----------|-----|--------------|
| T°C moy mesurée | | 11,3 | | |
| $\delta^{18}\text{O}_c$ ‰ PDB | | -4,9 | | |
| $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ moy ‰ SMOW | | -6,4 | | |
| Formule | | T°C calc | ± | Tmes - Tcalc |
| Craig et al., 65 | | 10,8 | 0,5 | 0,5 |
| O'Neil et al., 69 | | 6,2 | 0,5 | 5,1 |
| Friedman et O'Neil, 77 | | 8,2 | 0,5 | 3,1 |
| Kim et O'Neil, 97 | | 7,0 | 0,6 | 4,3 |

Tableau IV. 6 Calculs de température à partir de $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ actuels. Les équations utilisées sont les suivantes :

Craig 1965 : $T(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2 * (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) + 0,13(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}})^2$; (‰ PDB pour le $\delta^{18}\text{O}_c$, ‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$)

O'Neil 1969 : $T(^{\circ}\text{C}) = \sqrt{(2780000 / ((\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) - 3,39)) - 273,15}$; (‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_c$, ‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$)

Friedman et O'Neil 1977: $T(^{\circ}\text{C}) = \sqrt{(2780000 / ((\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) - 2,89)) - 273,15}$; (‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_c$, ‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$)

Adapté de Kim et O'Neil 1997 (Kim and O'Neil, 1997) par (Leng and Marshall, 2004): $T(^{\circ}\text{C}) = 13,8 - 4,58(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}) + 0,08(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_{\text{dw}})^2$; (‰ PDB pour le $\delta^{18}\text{O}_c$, ‰ SMOW pour le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$)

| Echantillon | Repère sur la courbe de $\delta^{18}\text{O}_c$ | cm/sommet | Température calculée en °C | | | | | |
|----------------|---|-----------|----------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| | | | $\delta^{18}\text{O}_c$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{FI}}$ | Craig et al., 65 | O'Neil et al., 69 | Friedman et O'Neil, 77 | Kim et O'Neil, 97 |
| | | | ‰ PDB | ‰ SMOW | ±2,4 | ±3,0 | ±3,1 | ±3,2 |
| Vil-car1-IF-K | MIS 6 précoce | 64,85 | -3,70 | -5,57 | 9,5 | 4,7 | 6,7 | 5,5 |
| Vil-car1-IF-A | MIS 6 | 62,8 | -3,60 | -6,35 | 6,3 | 1,4 | 3,3 | 1,8 |
| Vil-car1-IF-H | MIS 6 | 60,8 | -3,70 | -6,16 | 7,4 | 2,5 | 4,4 | 3,0 |
| Vil-car1-IF-D | MIS 6 | 60,8 | -3,70 | -6,60 | 5,8 | 0,8 | 2,7 | 1,2 |
| Vil-car1-IF-C | MIS 6 | 59 | -3,80 | -6,10 | 8,0 | 3,2 | 5,1 | 3,8 |
| Vil-car1-IF-E | TII | 54,5 | -6,90 | -6,30 | 19,5 | 15,2 | 17,4 | 16,6 |
| Vil-car1-IF-G | MIS 5E | 50,8 | -7,90 | -5,86 | 26,0 | 21,8 | 24,9 | 23,5 |
| Vil-car1-IF-B | MIS 5E~opti d18 | 50,6 | -7,90 | -5,85 | 26,5 | 22,3 | 24,6 | 24,0 |
| Vil-car1-IF-F | MIS 5E~opti d18 | 50,6 | -7,90 | -6,80 | 21,7 | 17,5 | 19,7 | 18,9 |
| Terminaison II | E-A | | | | 13,2 | 13,8 | 14,1 | 14,8 |
| | G-A | | | | 19,7 | 20,4 | 21,7 | 21,7 |
| Pdt le MIS5 | moyenne du MIS6 | | | | 7,4 | 2,5 | 4,4 | 3,1 |
| | écartype | | | | 1,5 | 1,5 | 1,6 | 1,7 |
| | E-G | | | | 6,5 | 6,6 | 7,5 | 6,9 |

Tableau IV.7 Calculs de températures à partir du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ des inclusions fluides

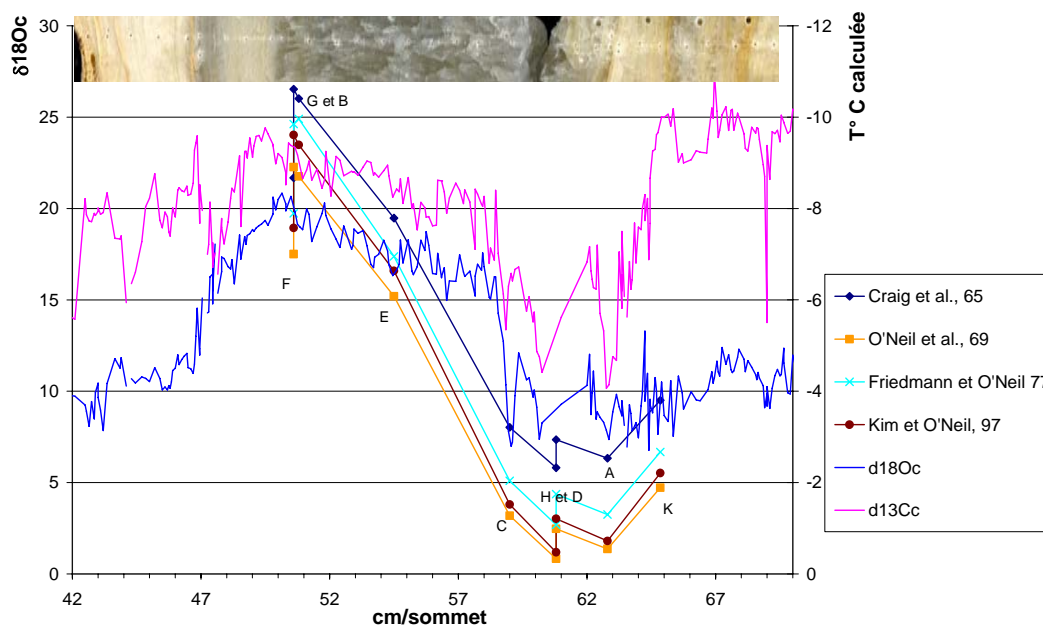


Figure IV. 27 Comparaison entre le $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) et le profil des températures calculées

Ainsi, le réchauffement à Villars semble s'effectuer en deux étapes : (1) une première phase abrupte entre les échantillons Vil-car1-IF-A et Vil-car1-IF-E d'une amplitude de $14 \pm 5,9^\circ\text{C}$, en moyennant l'ensemble des résultats obtenus à partir des diverses formules; (2) une seconde phase plus progressive d'une amplitude $6,9 \pm 5,9^\circ\text{C}$ calculée entre les échantillons Vil-car-IF-E et Vil-car-IF-G, soit une vingtaine de degrés entre les extremas.

Ces valeurs apparaissent un peu surestimées par rapport à ce à quoi l'on pouvait s'attendre ; ceci pourrait être la cause d'un léger fractionnement cinétique ayant surtout opéré pendant la glaciation. Toutefois, les reconstructions de paléo-températures réalisées à partir des compositions polliniques des lacs du Massif Central, qui sont les plus proches estimations dont on dispose en domaine continental indiquent une amplitude de réchauffement semblable : $18,5 \pm 2,5$ (Beaulieu, 1991; Cheddadi et al., 2005) entre les extremas. Des reconstructions basées sur les compositions de foraminifères à l'ouest de l'Irlande estiment la phase de réchauffement brutale entre 8 et 11°C , et la phase plus progressive entre 1 et 2 degrés. L'utilisation du mode inverse du modèle de végétation Biome4 prévoit une amplitude de variation $20 \pm 3,8^\circ\text{C}$ dans les Vosges pendant la TII, toutefois les auteurs évoquent que les températures les plus froides correspondant au MIS 6 sont à prendre avec précautions car le $\delta^{13}\text{C}$ utilisé comme données d'entrée dans le modèle ne résulte pas uniquement de la dégradation de plantes supérieures pour cette période (Rousseau et al., 2006).

IV-1-7 Analyses du Δ_{47} de la calcite de la Terminaison II

Nous rappelons que la mesure du Δ_{47} est une méthode qui permet de quantifier la température de précipitation de la calcite, mais qu'elle est encore expérimentale.

IV-1-7-1 Résultats des analyses du Δ_{47} de la calcite

Le $\Delta 47$ de quatre échantillons du carottage, prélevés au niveau du pic de $\delta^{18}\text{O}_c$ et dans la zone le précédent (Figure IV. 25) et ainsi que d'un échantillon de calcite moderne provenant de la galerie inférieure (la station 1A) ont été analysés par M. Daëron et H. Affek à Caltech (USA) selon les procédures détaillées dans (Eiler, 2007; Ghosh et al., 2006). Les températures obtenues donnent des résultats incohérents avec ce que nous avons calculé à partir des compositions des inclusions fluides (Tableau IV. 8).

| Ech | cm/sommet | $\Delta 47$ | \pm | T (°C) | \pm |
|-------------------|-----------|-------------|-------|--------|-------|
| vil#1A-A | | 0,646 | 0,010 | 34,4 | 2,3 |
| Vil-car1-47-50,80 | 50,8 | 0,639 | 0,010 | 36,2 | 2,5 |
| Vil-car1-47-58,60 | 58,6 | 0,636 | 0,010 | 36,8 | 2,4 |
| Vil-car-1-63 | 63 | 0,661 | 0,010 | 30,7 | 2,3 |
| Vil-car1-65,10 | 65,1 | 0,611 | 0,008 | 43,3 | 2,2 |

Tableau IV. 8 Résultats des analyses en $\Delta 47$ de Vil-car-1

IV-1-7-2 Interprétations des données $\Delta 47$

Ces analyses sont encore à l'état expérimental et parmi les toutes premières réalisées sur des spéléothèmes. Un travail de calibration et de meilleure compréhension des phénomènes cinétiques a été amorcé au LSCE (M. Daëron, D. Genty et D. Blamart) en collaboration avec Caltech (W. Guo et J. Eiler). Toutefois, il est probable que la forte surestimation des températures que l'on obtient soit due à la précipitation hors équilibre du plancher. En effet, la confrontation de ces données avec celles de la composition isotopique des inclusions fluides donne un résultat intéressant : **elle met en évidence que le plancher a subi un fractionnement cinétique** (Figure IV. 28). On observe en effet que les points dont les coordonnées sont $(1000 \ln \alpha)$ pour l'abscisse que l'on déduit des mesures de $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ des inclusions fluides et du $\delta^{18}\text{O}_c$, et d'ordonnée, $\Delta 47$, **ne se trouvent pas sur la droite d'équilibre thermodynamique** mais significativement en dessous de la droite. Bien que les échantillons ayant fait l'objet d'analyses des isotopes stables et du $\Delta 47$ ne sont pas exactement les mêmes, ni exactement aux mêmes cotes, ceci permet d'avoir une première approche et de constater que notre échantillon aurait précipité hors équilibre.

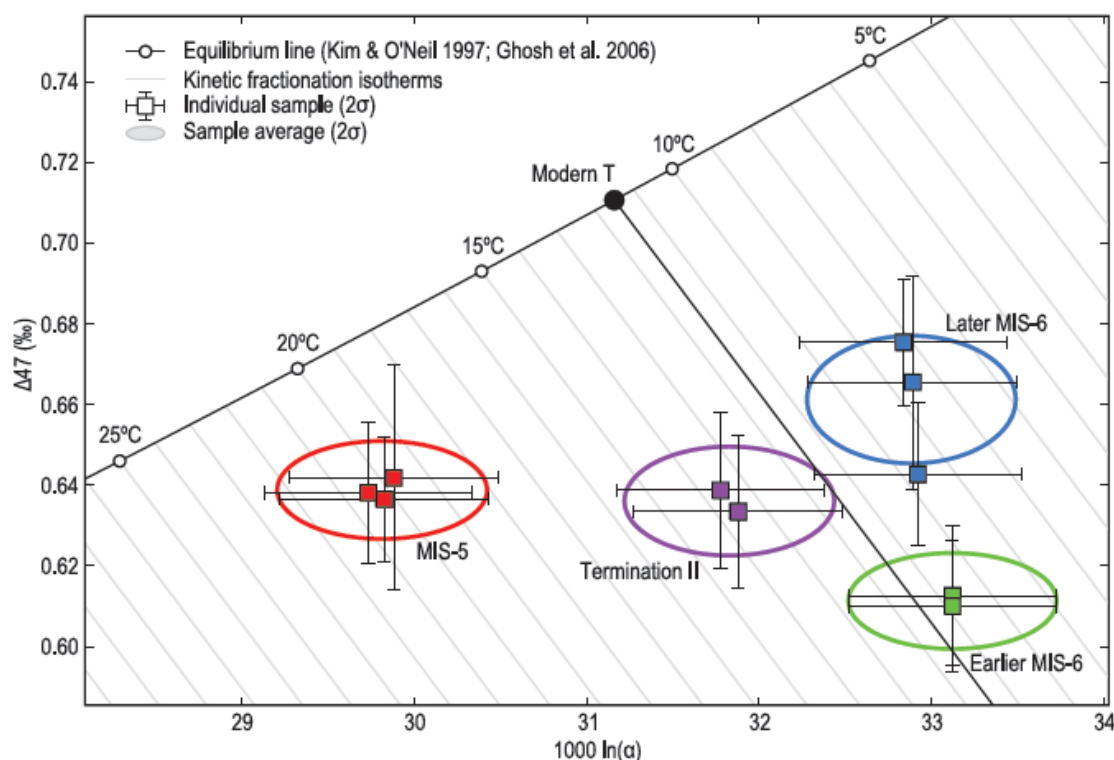


Figure IV. 28 Graphe $\Delta 47$ versus $1000 \ln \alpha$ (Daeron et al., 2008; Guo et al., 2008)

Les points correspondant à l'avant dernière glaciation (MIS 6) sont plus éloignés de la droite d'équilibre que les points correspondant à l'actuel et à l'optimum du Dernier Interglaciaire; ceci implique que le fractionnement cinétique aurait été plus important au cours du MIS 6 que du Dernier Interglaciaire. L'impact de ce fractionnement est que le $\delta^{18}\text{O}_c$ que nous avons mesuré est enrichi par rapport à une calcite ayant précipité l'équilibre. Par conséquent, les températures que nous avons calculées à partir du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ (IF) sont inférieures à ce que l'on aurait si l'équilibre avait été respecté. La température du stade 6 est donc d'avantage sous-estimée par rapport à celle de l'optimum du Dernier Interglaciaire, ce qui contribue à la surestimation de l'amplitude du réchauffement au cours de la Termination II tirée des valeurs mesurées de $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{18}\text{O}_{dw}$. Un travail est actuellement en cours afin de mettre au point un vecteur de correction de fractionnement cinétique qui permettrait de connaître la température à laquelle la calcite a précipité, même hors équilibre (lignes obliques grisées sur Figure IV. 28).

| Période | Vil-car1-47 | Vil-car-1-IF | T (°C) | ± |
|--------------|-------------|--------------|--------|-----|
| MIS-5e | 50,8 | 50,6 | 20,200 | 2,2 |
| TII | 58,6 | 59 | 13,550 | 2,1 |
| Later MIS6 | 63 | 62,8 | 8,800 | 2,2 |
| Earlier MIS6 | 65,1 | 62,8 | 10,350 | 2,6 |

Tableau IV. 9 Paléotempératures calculées à partir de la combinaison du $\Delta 47$ et des IF, et du vecteur expérimental de correction.

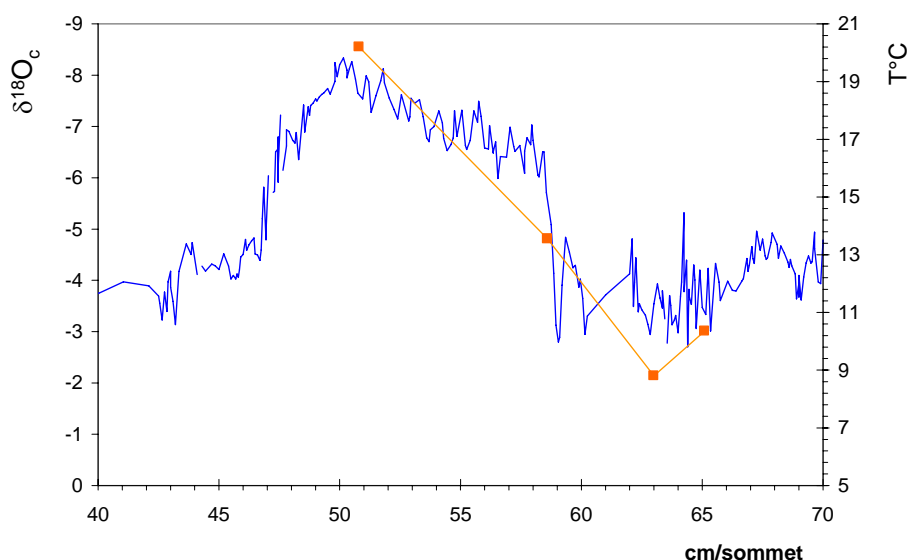


Figure IV. 29 Comparaison du $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) en bleu et de la températures calculées à partir du Δ_{47} , du $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ (IF), du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du vecteur expérimental de correction des effets cinétiques en orange.

Les lignes grisées sur la Figure IV. 28 correspondent au vecteur expérimental de correction de l'effet cinétique. Ce dernier a été obtenu à partir des mesures de la composition isotopique de l'eau, de la calcite et du Δ_{47} sur des échantillons modernes dans la grotte de Villars et permet d'avoir une première approche (Daeron et al., 2008; Guo et al., 2008). En projetant les points analysés sur la droite d'équilibre théorique (Ghosh et al., 2006; Kim and O'Neil, 1997) selon ce vecteur, on obtient des températures $\sim 9 \pm 2^\circ\text{C}$ pour la fin du MIS 6 et de $\sim 20 \pm 2^\circ\text{C}$ pour le MIS 5e (Figure IV. 29 et Tableau IV. 9). Ainsi, l'amplitude entre les extrema des MIS 6 et MIS 5e serait de $11 \pm 4^\circ\text{C}$. L'amplitude de variation de la température associée à la Terminaison I est d'une dizaine de degrés (Kageyama et al., 2006). Le Dernier Interglaciaire ayant manifestement été plus chaud que l'Holocène, nos observations sont cohérentes avec ces résultats.

IV-1-8 Conclusion sur les tentatives de reconstructions de l'amplitude du réchauffement de la Terminaison II

Les résultats des analyses de la composition isotopique des inclusions fluides et du Δ_{47} de la calcite du carottage ayant précipité autour de la TII nous permettent de mettre en évidence que la calcite aurait précipité hors équilibre isotopique. Ceci impliquerait que les températures calculées grâce aux formules d'équilibre surestiment l'amplitude du réchauffement lié à la déglaciation précédente. En revanche, la confrontation des résultats de ces deux techniques sur le moderne, permet de calculer un vecteur expérimental de correction de l'effet cinétique. Ce dernier nous permet de modéliser des températures corrigées de cet effet. **Nous déduisons des températures corrigées que le réchauffement associé à la TII est d'une douzaine de degrés.** Il s'agit toutefois de garder à l'esprit que les résultats de ces deux méthodes sont pionniers et qu'ils devront être confirmés. Nous considérerons donc toutes les éventualités émises dans ce chapitre dans la discussion (chapitre V).

IV-2 La stalagmite Vil14

Cette partie reprend l'article en annexe « A new high resolution MIS 3 record from a SW France speleothem » publié dans la revue *Paleogeography, Paleoecology, Paleoclimatology* (Annexe AII). Une partie de la discussion au sujet du MIS 3 est également inspirée de la discussion de cette publication.

IV-2-1 Description pétrographique de l'échantillon de Vil14

IV-2-1-1 Observation macroscopique de Vil14

La stalagmite Vil 14 mesure 73 cm de long. Son sommet présente la particularité d'être de forme conique : le diamètre d'environ 6 cm, commence à diminuer à la cote 12 cm/sommet, ce qui implique une diminution du débit d'alimentation (Figure IV. 30). Cet échantillon est composé de calcite coalescente à faciès palissadique (Kendall and Broughton, 1978). La calcite y est dense et compacte (DCC,(Genty et al., 1997)). Il est difficile de discerner les lamines de croissances, qui sont toutefois plus marquées dans le tronçon central.

La calcite est relativement propre : seuls les 15 cm de la base comporte une teneur importante de particules détritiques. Sept discontinuités sont visibles à 9,3 ; 15 ; 20,2 ; 45,5 ; 51, 53, 56 cm/sommet de la stalagmite. Ces discontinuités consistent en un liseré argileux. Certains d'entre eux sont accompagnés d'un changement de pétrographie (concentration de particules détritiques, porosité et visibilité des lamines de croissance).

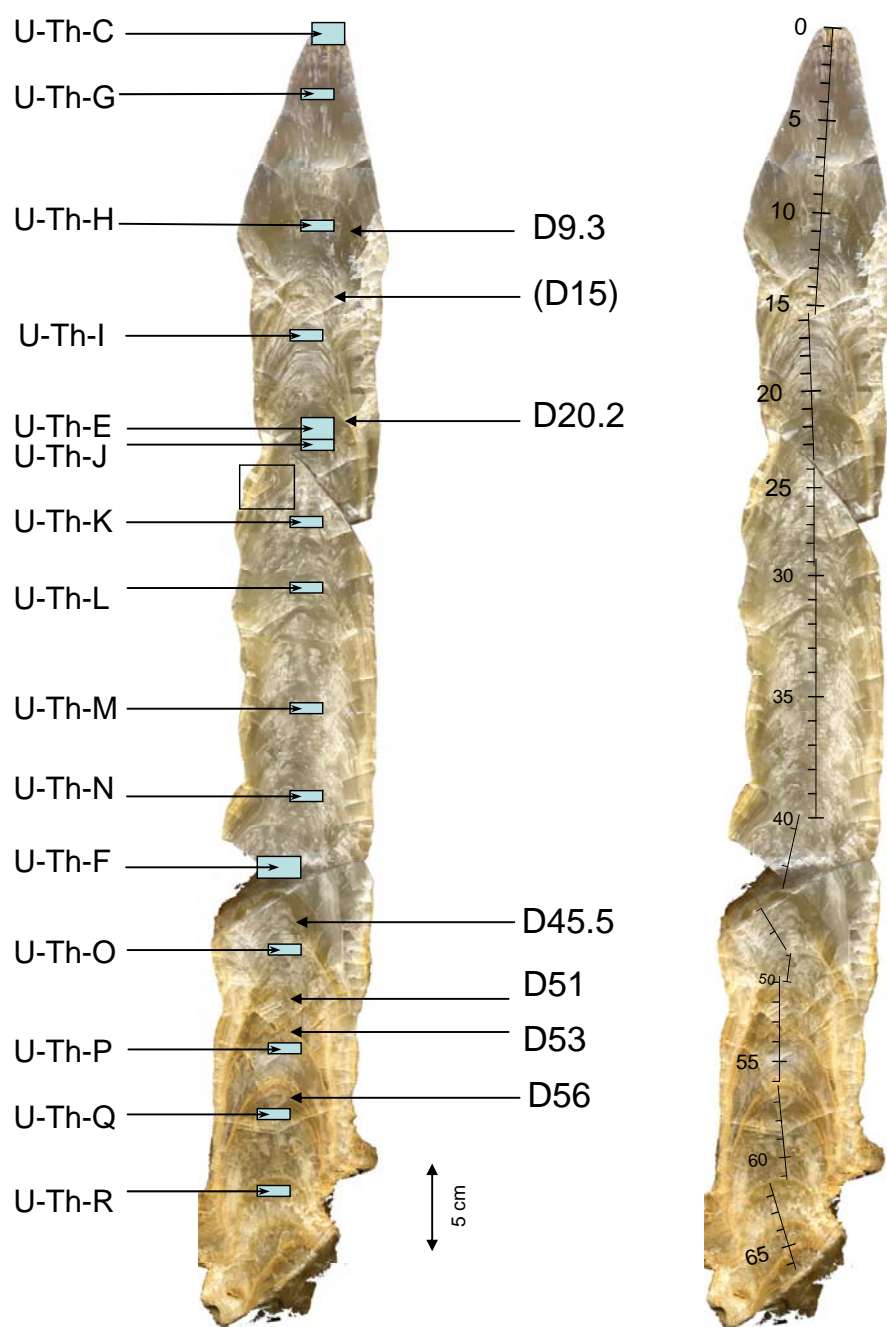


Figure IV. 30 Section polie de la stalagmite Vil14 : axe de croissance, localisation des analyses U-Th et des discontinuités. Les discontinuités sont signalées à droite et identifiées par le code « D+cote cm/sommet », la localisation des analyses U-Th à gauche ; le rectangle noir matérialise l'emplacement de la lame mince. L'axe de croissance gradué et matérialisé sur la photographie de droite, constitue le repère par rapport auquel les cotes sont référencées.

IV-2-1-2 Observation microscopique de Vil14

Une lame mince a été réalisée sur cet échantillon entre les cotes 23,50 et 26 cm/sommet de la stalagmite, de sorte à recouper la discontinuité D20,2 (Figure IV. 30).

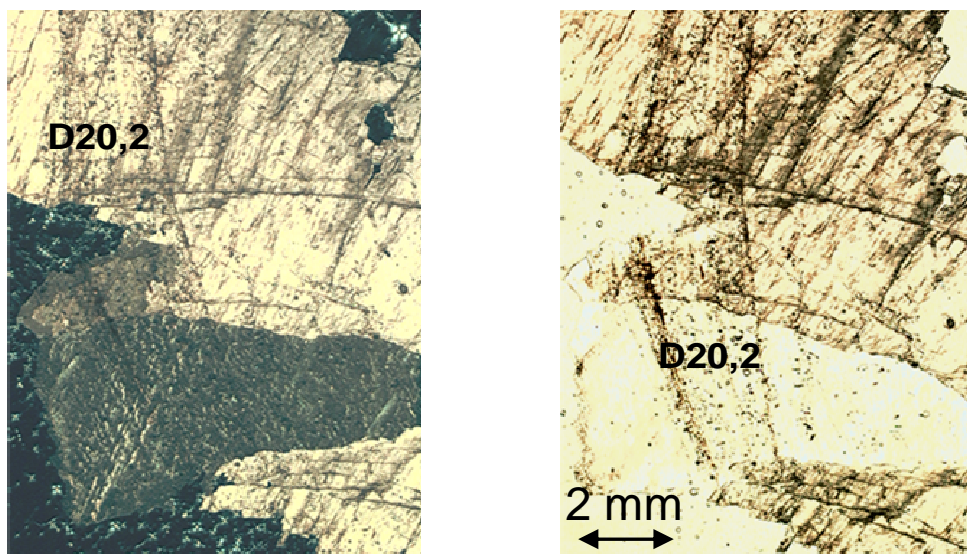


Figure IV. 31 lame mince de Vil14

a) lumière polarisée, b) lumière naturelle ; le haut des photographies est orienté vers le haut de la stalagmite.

La lame mince est constituée de gros cristaux allongés (~5 mm de large, >1 cm de long) dont les bords sont sub-rectilignes et l’extinction uniforme. La lame a été réalisée sur le côté de l’échantillon. Comme dans une stalagmite les cristaux poussent en faisceaux, ceux que nous voyons, ont un sens d’allongement qui n’est pas parallèle à l’axe de croissance. Ces observations nous permettent de déduire que la fabrique cristalline de l’échantillon est colonnaire.

Nous observons que la discontinuité D20,2, n’est pas associée à la nucléation d’une nouvelle génération de cristaux (comme c’est le cas de la d47,2 sur Vil-car-1). Ici, les particules détritiques sont incluses dans les cristaux.

IV-2-2 Cadre chronologique de Vil14

Quinze datations U-Th ont été réalisées sur cet échantillon dont 12 (de 150 mg en moyenne) par MC-ICP-MS (SGS de Bristol, en collaboration avec I. Couchoud et D. Hoffmann) ; les trois autres (3-5 g) par TIMS (LSCE).

IV-2-2-1 Résultats des analyses U-Th de la stalagmite Vil14

Les concentrations ^{238}U mesurées sur ce spéléothème varient entre 23 et 58 ng/g et le rapport d’activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) entre 18 à 157 (Tableau IV. 10). Les échantillons associés aux rapports les plus faibles nécessitant une correction du ^{230}Th initial, tous les échantillons ont subi la correction de ^{230}Th détritique considérant un rapport d’activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) = $0,9 \pm 0,45$ (argile de la grotte de Villars, cf §IV-1-3-2). Cette correction du ^{230}Th initial s’est avérée significative pour les échantillons de la base et du sommet comme cela apparaît clairement sur Figure IV. 32. Cette correction a rajeuni les âges de 3,9 à 0,5 %, selon la concentration en ^{232}Th (Tableau IV. 10).

Compte tenu des barres d'erreurs, les âges sont dans l'ordre stratigraphique.

| Ech | Situation (cm/top) | ± | [²³⁸ U] (ng/g) | ± | δ ²³⁴ U | ± | (²³⁰ Th/ ²³⁸ U) rap.activité | ± | (²³⁰ Th/ ²³² Th) rap.activité | ± | Age non corr (ka) | ± | Age corr (ka) | ± | Err Age % | Laboratoire |
|--------|-----------------------|------|-------------------------------|------|--------------------|-------|--|---------|---|------|----------------------|-------|------------------|-------|--------------|---------------|
| U-Th-C | 0,70 | 0,70 | 57,79 | 0,08 | 60,63 | 5,40 | 0,25371 | 0,00246 | 28,57 | 0,28 | 29,773 | 0,377 | 28,943 | 0,561 | 1,9 | LSCE-TIMS |
| U-Th-G | 5,45 | 0,25 | 54,63 | 0,26 | 34,47 | 3,45 | 0,33693 | 0,00214 | 26,76 | 0,19 | 42,929 | 0,381 | 41,732 | 0,650 | 1,6 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-H | 10,90 | 0,20 | 44,98 | 0,21 | 32,89 | 3,37 | 0,33539 | 0,00297 | 156,92 | 1,60 | 42,775 | 0,496 | 42,572 | 0,504 | 1,2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-I | 16,75 | 0,25 | 28,16 | 3,15 | 34,86 | 4,03 | 0,34014 | 0,00307 | 126,23 | 1,76 | 43,409 | 0,528 | 43,154 | 0,541 | 1,3 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-E | 21,20 | 0,40 | 35,00 | 0,05 | 24,13 | 5,96 | 0,35442 | 0,00424 | 120,51 | 1,47 | 46,297 | 0,775 | 46,012 | 0,787 | 1,7 | LSCE-TIMS |
| U-Th-J | 21,85 | 0,25 | 23,69 | 1,92 | 36,03 | 4,01 | 0,34811 | 0,00454 | 147,75 | 2,41 | 44,597 | 0,751 | 44,375 | 0,757 | 1,7 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-K | 26,60 | 0,20 | 30,29 | 2,36 | 28,85 | 4,20 | 0,35405 | 0,00380 | 67,90 | 0,89 | 45,955 | 0,660 | 45,458 | 0,697 | 1,5 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-L | 31,30 | 0,20 | 36,07 | 2,87 | 29,89 | 3,05 | 0,35596 | 0,00280 | 85,58 | 0,78 | 46,202 | 0,486 | 45,806 | 0,517 | 1,1 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-M | 36,65 | 0,25 | 33,21 | 0,22 | 29,02 | 3,49 | 0,36025 | 0,00308 | 126,91 | 1,26 | 46,949 | 0,544 | 46,678 | 0,556 | 1,2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-N | 41,70 | 0,20 | 29,15 | 0,19 | 26,09 | 3,98 | 0,36423 | 0,00362 | 73,01 | 0,72 | 47,778 | 0,644 | 47,301 | 0,677 | 1,4 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-F | 46,00 | 0,50 | 41,39 | 0,66 | 84,15 | 29,67 | 0,40850 | 0,00325 | 72,11 | 0,59 | 51,281 | 1,963 | 50,766 | 1,965 | 3,9 | LSCE-TIMS |
| U-Th-O | 49,15 | 0,25 | 26,33 | 0,15 | 34,38 | 2,78 | 0,37865 | 0,00251 | 52,30 | 0,39 | 49,632 | 0,453 | 48,946 | 0,543 | 1,1 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-P | 54,25 | 0,25 | 27,92 | 0,16 | 28,12 | 2,69 | 0,38871 | 0,00278 | 21,83 | 0,19 | 51,735 | 0,507 | 50,026 | 0,908 | 1,8 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-Q | 57,80 | 0,30 | 31,42 | 2,48 | 25,41 | 3,48 | 0,39265 | 0,00316 | 18,27 | 0,17 | 52,595 | 0,595 | 50,523 | 1,116 | 2,2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U-Th-R | 61,90 | 0,40 | 29,57 | 0,21 | 23,62 | 2,30 | 0,39480 | 0,00288 | 21,44 | 0,19 | 53,093 | 0,524 | 51,317 | 0,944 | 1,8 | SGS-MC-ICP-MS |

Tableau IV. 10 Résultats des analyses U-Th de Vil14

Les erreurs sont données à 2σ. $\delta^{234}\text{U} = ((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{rap. activité}} - 1) \cdot 1000$. Les âges, erreurs et données corrigées du détritique issus des mesures TIMS ont été calculées grâce au programme ISOPLOT3, fourni par Kenneth Ludwig, Berkeley Geochronological center (Ludwig, 2003), les autres ont été calculées par les programmes de calculs personnels de D. Hoffmann.

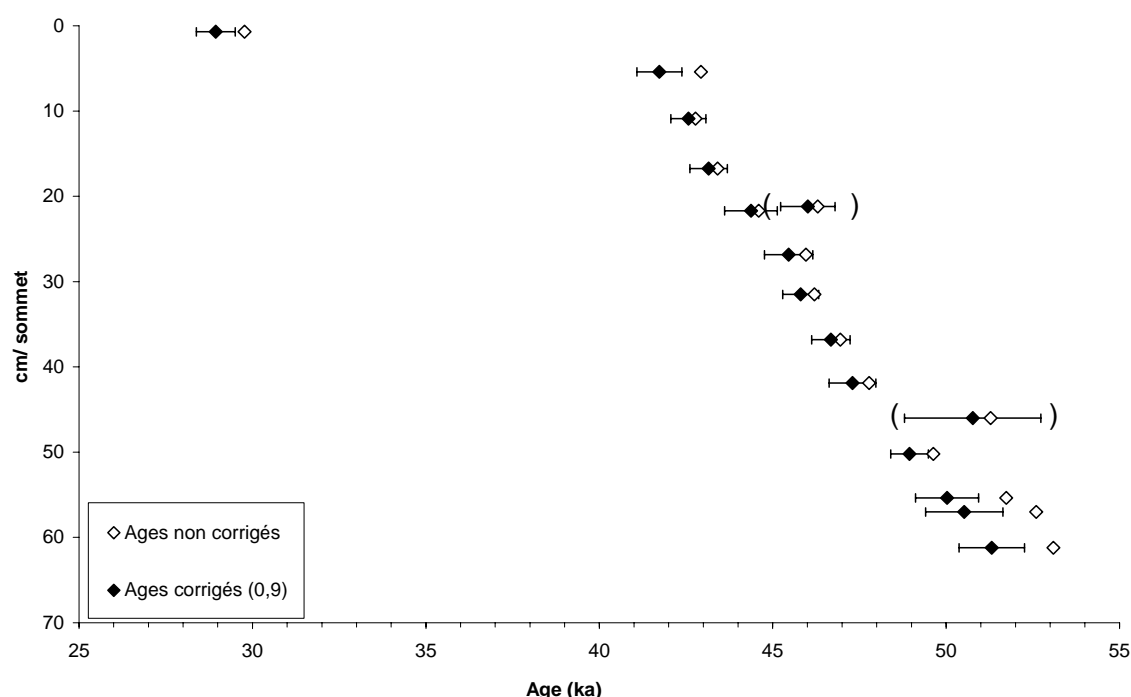


Figure IV. 32 Comparaison entre âges non corrigés et corrigés du détritique. Les âges entre parenthèses ne sont pas utilisés dans le modèle d'âge.

IV-2-2-2 Choix des points pour le modèle d'âge

Les erreurs sur les âges MC-ICP-MS (1,5 % pour un âge corrigé de 46 ka) sont plus petites que celles associées au TIMS (2,3 %), le spectromètre est certes plus précis mais de

plus, des plus petites quantités de matières sont utilisées dans le cadre des analyses MC-ICP-MS. L'échantillon considéré couvre donc une période de temps plus restreinte, ce qui permet de gagner en précision. Les résultats des deux techniques sont cohérents entre eux, ce qui renforce notre confiance dans la chronologie obtenue. Le modèle d'âge est construit par interpolation linéaire entre les points datés. Seuls deux âges TIMS (entre parenthèses, Figure IV. 32) ne sont pas pris en compte dans ce modèle dans la mesure où ils sont légèrement décalés vers des âges plus vieux et qu'ils ont été répliqués par MC-ICP-MS. Par conséquent, le modèle d'âge est majoritairement basé sur des âges MC-ICP-MS, nécessitant de plus petites quantités de matière et permettant une meilleure résolution spatiale.

IV-2-2-3 Variations du taux de croissance

D'après les données U-Th la période de croissance de la stalagmite Vil 14 s'étend de ~52 de ~29 ka, au sein de laquelle, deux intervalles avec des taux de croissance bien distincts peuvent être identifiés (Figure IV. 33) :

- 1) de la base à 5,4 cm/top (~52 à 42 ka), le taux de croissance moyen est de ~60 mm/ka. Il n'est toutefois pas constant, on enregistre par exemple un taux de croissance maximum atteignant ~135 mm/ka entre $45,8 \pm 0,5$ ka et $45,5 \pm 0,7$ ka.
- 2) pour les 5 cm du sommet, (~42 ka à 30 ka), le taux de croissance est beaucoup plus faible (inférieur à ~ 4 mm/ka). Dans la mesure où cette portion ne représente que 5 cm, nous n'avons que deux dates sur ce tronçon, ce qui nous empêche de distinguer les variations du taux de croissance dans cet intervalle.

IV-2-3 Profils isotopiques en oxygène et en carbone de Vil14

Au sein de la stalagmite Vil14, le $\delta^{13}\text{C}$ varie entre -10,23 et -3,74 ‰ VPDB et le $\delta^{18}\text{O}$ de -4,74 à -3,36 ‰.

IV-2-3-1 Equilibre isotopique de la stalagmite Vil14

Le long de l'axe de croissance, nous n'observons aucune corrélation entre $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ et aucun enrichissement significatif le long des 2 lamines testées (Figure IV.34). Par conséquent, la stalagmite Vil 14 est supposée s'être formée à l'équilibre isotopique selon les critères de Hendy (Hendy, 1971).

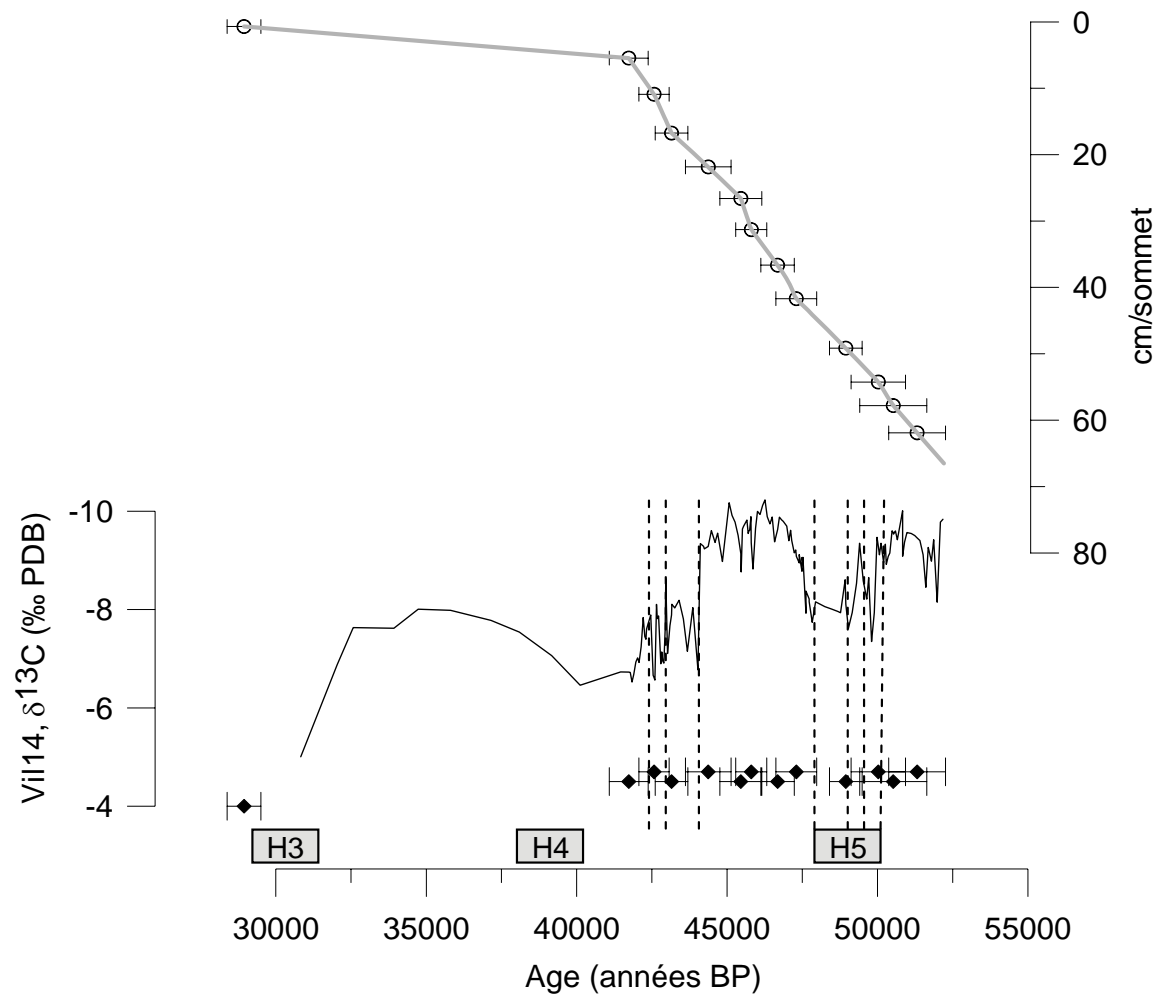


Figure IV. 33 Courbe de croissance et $\delta^{13}C_c$ de Vil 14 en fonction du temps. Les pointillés matérialisent les discontinuités visibles. Les événements de Heinrich sont indiqués (Chronologie Elliot et al., 1998 et Hemming et al., 2004).

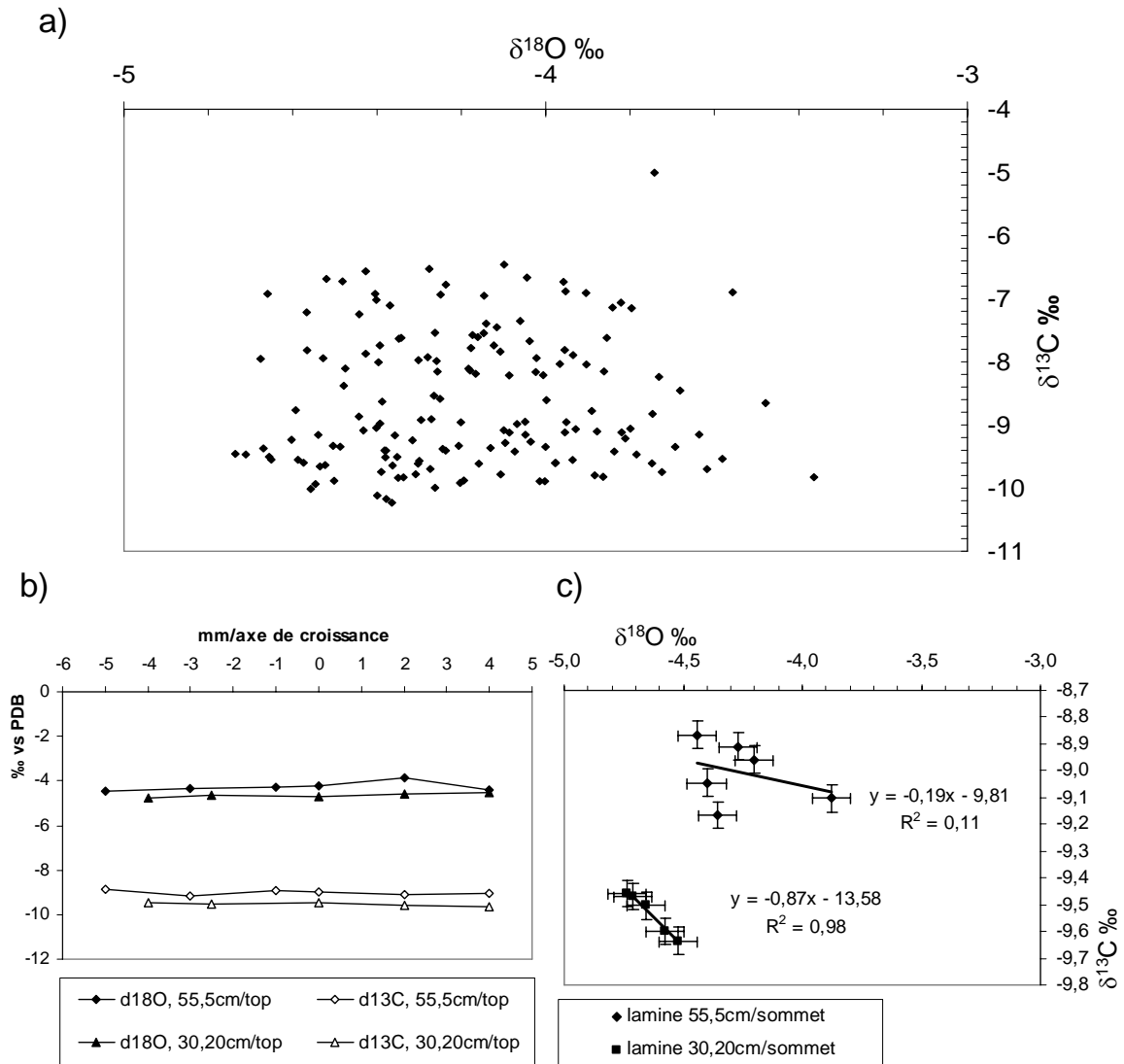


Figure IV. 34 Tests d'Hendy sur les données de Vil14

a) $\delta^{13}\text{C}_c$ versus $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) sur l'ensemble des points de la stalagmite Vil14 ;

b) Variations of $\delta^{13}\text{C}_c$ et $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) le long des lamines 30,2 et 55,5 cm/sommet;

c) $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) le long des lamines 30,20 et 55,5 cm/sommet.

IV-2-3-2 Description du profil isotopique

Le modèle d'âge est solide pour cet échantillon dans le sens où nous n'avons pas d'inversions d'âges significatives et que les dates sont très précises (globalement $2\sigma < 1\text{ka}$). Par conséquent, contrairement à ce qui a été fait pour l'échantillon Vil-car-1, nous détaillerons directement le profil isotopique en échelle de temps.

Entre 52 et 42 ka, la résolution temporelle moyenne des analyses des isotopes stables correspond à une mesure tous les 75 ans, ce qui permet une étude détaillée de cet intervalle de temps. Ceci ne sera pas possible pour la période entre ~42 et ~29 ka, dans la mesure où la résolution temporelle chute fortement jusqu'à atteindre un point tous les mille ans dû au ralentissement du taux de croissance (Figure IV. 33).

Comme cela a déjà été observé dans la grotte de Villars, le $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite a une amplitude de variabilité bien plus forte que le $\delta^{18}\text{O}$ (Figure IV.35) (Genty et al., 2003; 2005) et confirmé une fois de plus par le carottage. Le profil en $\delta^{13}\text{C}$ se caractérise par 2 larges pics négatifs d'une amplitude ~2 ‰ ayant une morphologie évoquant 2 bosses aux flancs abrupts. En nous basant sur les variations du $\delta^{13}\text{C}_c$, nous pouvons diviser l'enregistrement en 5 parties (Figure IV. 35) :

- de 52 à 49,8 ka, le $\delta^{13}\text{C}_c$ montre un premier intervalle de valeurs appauvries: elles oscillent autour de -9,5 ‰ avec une amplitude de 1 ‰ puis augmente brusquement jusqu'à -7,4 ‰;
- de 49,8 à 47,8 ka, le $\delta^{13}\text{C}_c$ est globalement plus élevé (~ -8 ‰). Cette période comprend trois discontinuités (D53 ; D51 ; D45,5). Les deux premières encadrent un court pic négatif de $\delta^{13}\text{C}_c$ (~49,8-49 ka).
- de 47,8 à 44,2 ka, une deuxième large excursion négative en $\delta^{13}\text{C}_c$ atteint son minimum (-10,2 ‰) à 46,3 ka. Cinq oscillations d'une amplitude de plus ou moins 1 ‰ sont visibles au sein de ce large pic négatif. La fin de cette épisode est abrupte (+2,4 ‰) et synchrone de la discontinuité bien marquée à 20,2 cm/sommet;
- de 44,1 à 41,8 ka, le $\delta^{13}\text{C}_c$ est plus enrichi que pendant l'intervalle précédent et très variable entre -6,6 et -8,6 ‰;
- de 41,8 à 28,9 ka, la résolution temporelle nous permet seulement de détecter un large pic de $\delta^{13}\text{C}_c$ qui atteint -8 ‰ à 34,8 ka. L'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$ s'achève par un enrichissement de -3 ‰ entre -8 ‰ et -5 ‰.

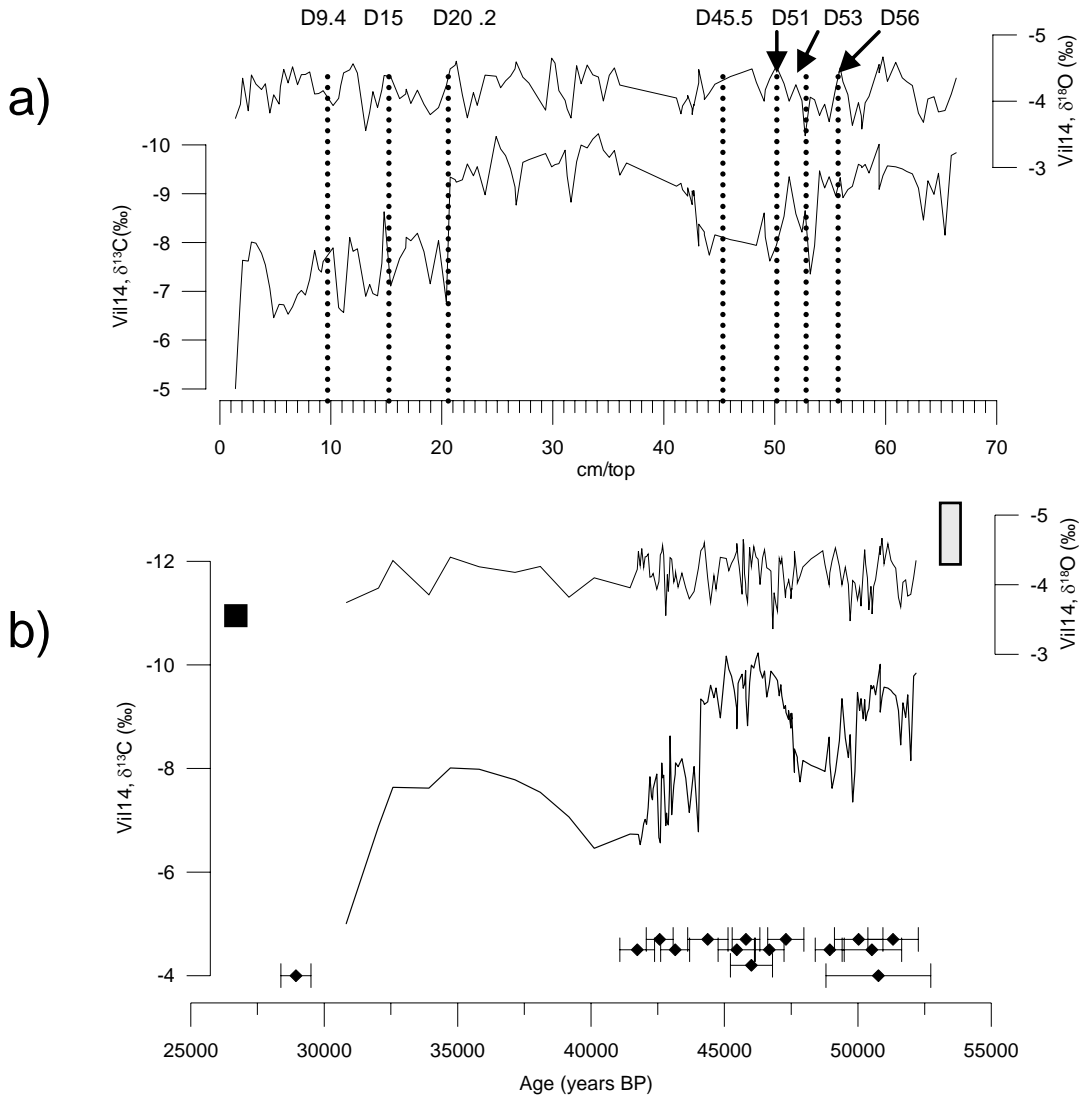


Figure IV. 35 $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ en fonction de (a) la distance/sommet et (b) l'âge U-Th.
Attention échelle inverse. (a) Les lignes pointillées indiquent les discontinuités majeures.
(b) Les losanges noirs indiquent les âges U-Th et leurs barres d'erreurs à 2σ . Les rectangles gris et noirs représentent respectivement le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ de la calcite moderne.

La variabilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ de la calcite de cet échantillon est faible ($\sim 1,4$ ‰) comparée à celle du $\delta^{13}\text{C}_c$ (~ 5 ‰). De plus, les variations de cet enregistrement ne semble pas avoir de structure significative: par exemple, le créneau de $\delta^{13}\text{C}_c$ entre 47,8 et 44,2 ka n'a pas d'analogue, même à plus faible amplitude dans l'enregistrement en $\delta^{18}\text{O}_c$ et aucune tendance ou caractéristique particulière du $\delta^{18}\text{O}_c$ n'apparaît pendant cet épisode où le $\delta^{13}\text{C}_c$ est élevé (Figure IV. 35). Pendant la transition à $\sim 47,8$ ka, où le $\delta^{13}\text{C}_c$ diminue de façon monotone de -2 ‰, le $\delta^{18}\text{O}_c$ oscille autour de $-4,1$ ‰, comme il le fait tout au long de l'enregistrement et sans montrer de tendance globale qui pourrait être reliée à la chute de $\delta^{13}\text{C}_c$ contemporaine.

IV-2-4 Conclusion quant aux résultats de Vil14

Ainsi, la calcite de la stalagmite Vil14 relativement pauvre en particules argilo-détritiques combinée aux mesures précises réalisées par MC-ICP-MS à la SGS de Bristol, nous ont permis d'obtenir la chronologie la plus précise obtenue à ce jour dans la grotte de Villars pour un échantillon du MIS 3. Selon le modèle d'âge, la croissance de ce spéléothème recouvre la quasi intégralité du MIS 3 entre ~52 et ~29 ka. Si l'enregistrement en $\delta^{18}\text{O}_c$ montre des variations de faible amplitude et au sein duquel on ne distingue pas de structure cohérente, le $\delta^{13}\text{C}_c$ montre des fluctuations très nettes, bien datées, qui sont donc à même de pouvoir être comparées avec d'autres enregistrements aussi bien en amplitude qu'en terme de chronologie des événements.

IV-3 La stalagmite Max2

Il y a quelques années, la datation d'un morceau d'une bordure de petite stalagmite (max-stm-1) recouvrant le remplissage donnait un âge de $122,8 \pm 5,5$ ka (D. Genty et B. Ghaleb, non publié). Cette concrétion appartenant au même ensemble que celui de la stalagmite Max2 donnait bon espoir vu la taille de cette dernière de couvrir tout ou partie du MIS 5 et d'en obtenir un enregistrement haute résolution.

IV-3-1 Description pétrographique de l'échantillon Max2

IV-3-1-1 Observation macroscopique de Max2

La stalagmite Max2 mesure 55,9 cm de long et est composée de calcite coalescente (Kendall and Broughton, 1978) très propre (contamination par des particules détritiques peu visible, Figure IV. 36). Il s'agit d'une stalagmite relativement massive, dont le diamètre avoisine les 10 cm. Elle est partiellement recouverte d'une croûte argileuse. Une protubérance apparaît sur flanc, à proximité de son sommet. Cette « deuxième tête » témoigne d'un déplacement de la localisation de l'arrivée d'alimentation au moins une fois au cours de sa formation ou de l'apparition d'un deuxième point d'égouttement suffisamment proche du premier pour ne pas provoquer la formation d'une nouvelle concrétion, mais une « ramification » de celle-ci.

La stalagmite présente une pétrographie relativement homogène avec des plans de clivages très apparents. La calcite est assez sombre surtout dans la partie sommitale, attestant d'une densité élevée. Les lamines de croissance sont plus ou moins discernables selon les endroits. On observe également des entités laiteuses qui pourraient être apparentées à des lamines de croissance si elles n'étaient pas entrecroisées comme cela apparaît au microscope (Figure IV. 37).

Aucune discontinuité n'apparaît nettement : la transition entre la partie principale de la stalagmite et sa partie sommitale, plus sombre et plus laminée est relativement progressive. La calcite apparaît globalement plus sombre à partir de 35 cm/base, cette teinte se renforce encore à partir de 42 cm/ base. Ceci pourrait être la cause d'une plus forte teneur en matière organique.

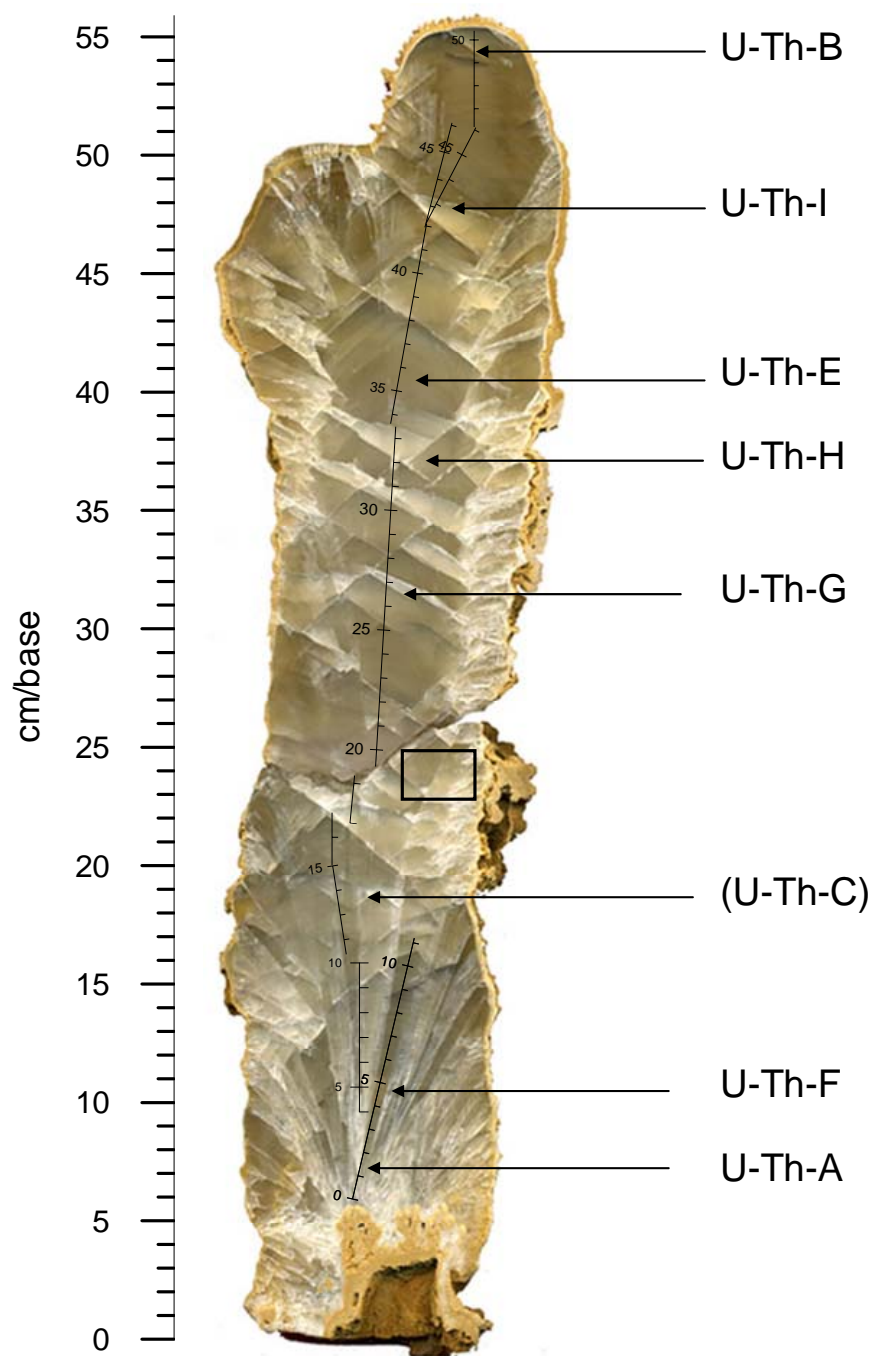


Figure IV. 36 Section polie de la stalagmite Max2 : axes de croissance et localisation des analyses U-Th. L'origine de l'axe de référence est située à la base. Le pourtour rectangulaire noir matérialise les contours de la lame mince.

IV-3-1-2 Observation microscopique de Max2

Une lame mince (3 cm x 4,3 cm) a été réalisée entre les cotes 20 et 17 cm/base. Comme les autres concrétions de ce type, la stalagmite Max2 est composée de calcite dont la fabrique est colonnaire comme en témoignent les bordures rectilignes des cristaux; toutefois il semble que la coalescence ait été très efficace et que la calcite soit devenue quasi monocristalline. En effet, bien que nous ayons réalisé des lames minces de grandes tailles, il n'y a quasiment qu'un seul cristal sur la lame (Figure IV. 37). Cette observation microscopique nous donne également l'opportunité de confirmer que les entités laiteuses ne correspondent pas aux lamines de croissance et présentent des figures complexes.

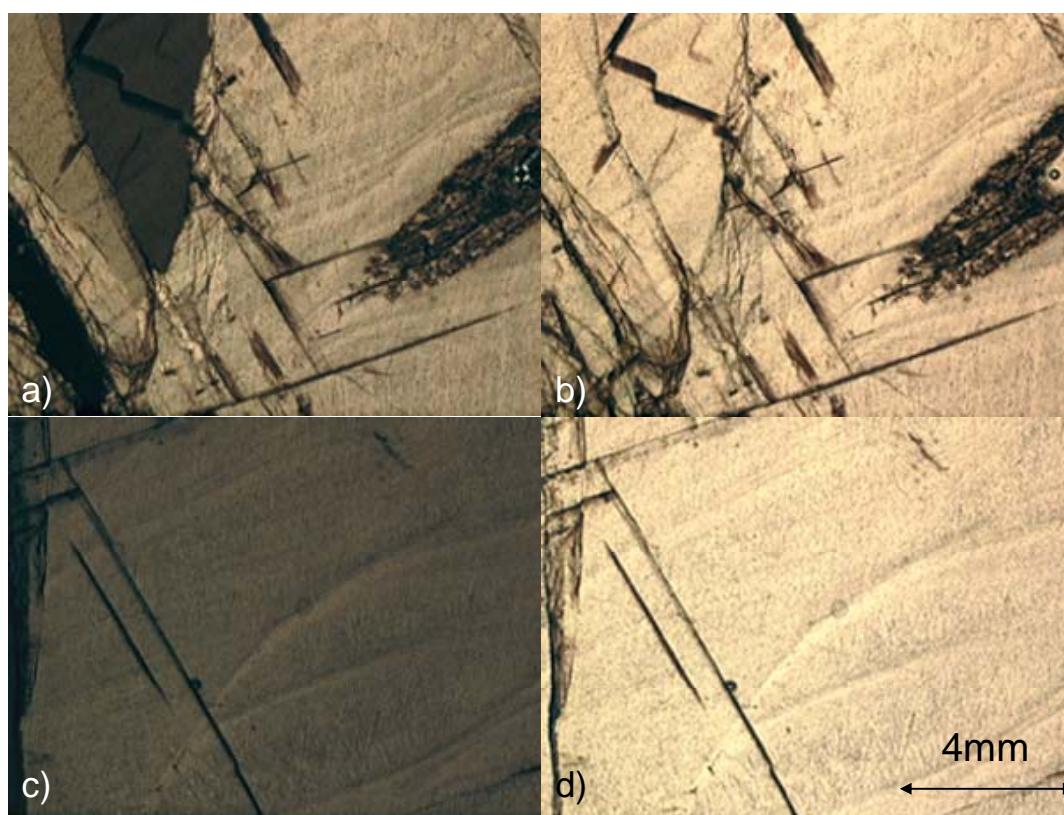


Figure IV. 37 Photographies au microscope polarisant de Max2
a et c sont en lumière polarisée, b et d en lumière naturelle. Le haut des photos est orienté vers le haut de l'échantillon.

IV-3-1-3 Observation microscopique de Max2 à la lumière bleue-violette

L'observation au microscope de Max2 à la lumière bleue-violette (350 à 450 nm, SGS Birmingham) montre que la fluorescence sur cet échantillon est très faible, néanmoins son intensité est un peu plus élevée au sommet de la stalagmite.

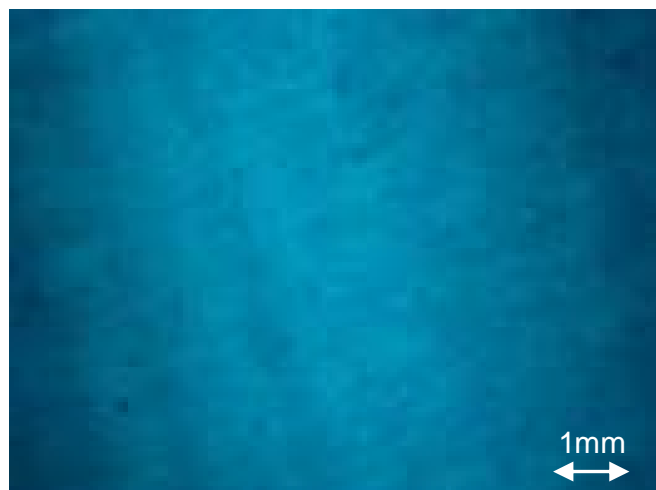


Figure IV. 38 Lamines fluorescentes du sommet de l'échantillon Max2 (46 cm/base), observée à la lumière bleu-violette. Le sommet de la stalagmite est orienté vers la droite. Les lames fluorescentes mesurent environ 1 mm d'épaisseur.

La partie sommitale présente des lames fluorescentes (Figure IV. 38). Ce phénomène n'est visible nulle part ailleurs dans la concrétion. Ceci impliquerait, que l'eau d'infiltration apportait « saisonnièrement » plus de matière organique dans la stalagmite à la fin de la croissance. Le temps de réponse serait donc plus court, ce qui impliquerait une diminution du temps de résidence dans l'épikart, un amoindrissement de l'effet de stock. Toutefois, elles sont peu visibles, il est donc difficile de dire si elles sont régulières et donc saisonnières. Nous resterons donc prudent quant à l'interprétation de ces lames fluorescentes.

IV-3-2 Cadre chronologique de Max2

Neuf datations U-Th ont été réalisées sur cet échantillon. L'échantillon situé à la base a été intégralement traité à l'Open University (U mesuré sur un TIMS, Th sur MC-ICP-MS. L'échantillon sommital a été intégralement traité et mesuré sur TIMS au LSCE. Pour les sept autres, la séparation et la purification chimiques ont été effectuées au LSCE et les mesures ont été réalisées sur le TIMS de l'EOST en collaboration avec F. Chabaux et B. Kiefel.

Les concentrations en ^{238}U mesurées sur ce spécimen varient de 438 à 673 ng/g, soit une concentration près de 10 fois supérieure à ce que l'on mesure dans la grotte de Villars. Les rapports d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) se situent dans une fourchette de 1256 et 94970 (Tableau IV. 11). Ces chiffres largement supérieurs à 100, témoignent de la pureté de la calcite de Max2, et aucune correction du détritique n'a été nécessaire. Le modèle d'âge a été construit par interpolation linéaire entre les points datés et en prenant en compte un maximum de dates U-Th (Figure IV. 39). Les U-Th-C, U-Th-D et U-Th-I ont été écartées du modèle d'âge dans la mesure où elles présentent une inversion d'âge. D'autres analyses sont prévues afin entre autres, de confirmer ou d'infirmer ces trois âges, ce qui nous permettra de savoir si ces divergences sont les conséquences d'un artefact de mesures, ou un incident au cours de la chimie ou encore si une ouverture du système a eu lieu comme ceci est suspecté pour Vil-car-1.

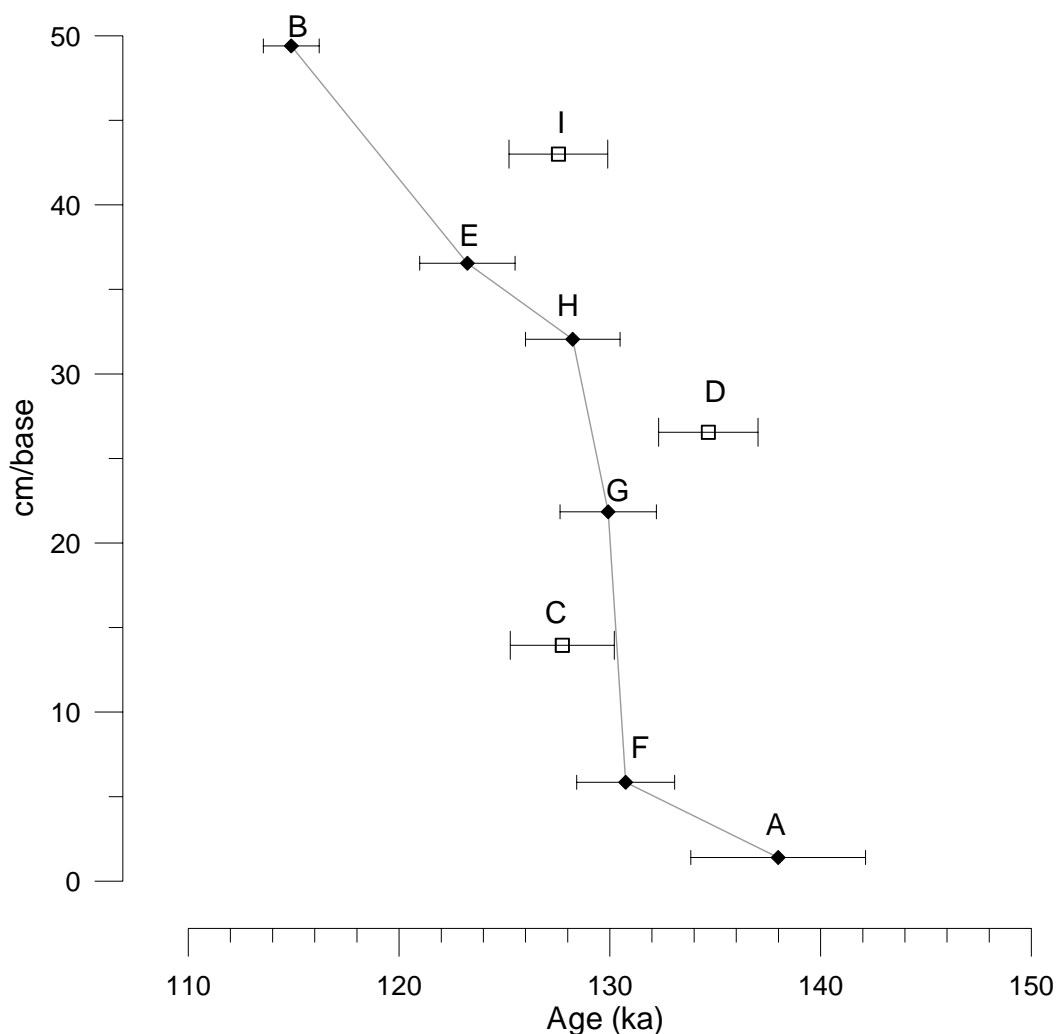


Figure IV. 39 Courbe de croissance de Max2 selon le modèle d'âge adopté.
Les losanges représentent les points pris en compte dans la construction du modèle d'âge (ligne grise) ; les carrés vides représentent les autres dates U-Th. Barres d'erreur à 2σ .

Les résultats U-Th obtenus attestent d'une croissance de la stalagmite Max2 entre ~138 et ~115 ka. Selon le modèle d'âge, la partie de la concrétion comprise entre ~131 et ~128 ka a poussé très rapidement, ce qui explique que nous ayons plusieurs inversions d'âges plus ou moins comprises dans les barres d'erreur dans cet intervalle. La période de croissance de cette concrétion couvre donc la Terminaison II. Compte tenu de la diminution spectaculaire de -5 ‰ mise en évidence à cette période dans la composition en isotopes stables du carottage Vil-car-1 voisin de quelques dizaines de kilomètres, nous nous attendions à trouver une variation du signal isotopique significative également sur Max2. La plus forte concentration en uranium de cet échantillon aurait permis de dater la transition avec plus de précision.

| Ech. | Situation (cm/base) | ± (cm) | [²³⁸ U] (ng/g) | ± | δ ²³⁴ U (‰) | ± | (²³⁰ Th/ ²³⁸ U) rap.activité | ± | (²³⁰ Th/ ²³² Th) rap.activité | ± | Age non corr (ka) | ± | Err Age % | Laboratoire |
|--------|------------------------|-----------|-------------------------------|------|---------------------------|------|--|---------|---|--------|----------------------|-------|--------------|------------------------|
| U-Th-B | 49,40 | 1,00 | 471,06 | 0,56 | 105,65 | 3,72 | 0,72973 | 0,00208 | 8238,44 | 29,72 | 114,888 | 1,325 | 1,2 | LSCE-TIMS |
| U-Th-I | 43,00 | 0,50 | 601,41 | 0,46 | 85,11 | 1,77 | 0,75719 | 0,00606 | 1256,11 | 4,28 | 127,563 | 2,340 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-TH-E | 36,55 | 0,50 | 507,47 | 0,45 | 121,87 | 2,15 | 0,77192 | 0,00618 | 2015,80 | 361,49 | 123,243 | 2,262 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-Th-H | 32,05 | 0,25 | 478,61 | 0,36 | 184,24 | 1,64 | 0,83907 | 0,00671 | 1602,99 | 8,02 | 128,242 | 2,244 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-TH-D | 26,55 | 0,35 | 483,03 | 0,28 | 174,52 | 1,29 | 0,85340 | 0,00683 | 1914,41 | 2,05 | 134,672 | 2,358 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-Th-G | 21,85 | 0,45 | 537,09 | 0,39 | 172,59 | 1,56 | 0,83559 | 0,00668 | 1378,96 | 6,03 | 129,923 | 2,285 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-TH-C | 13,95 | 0,45 | 653,23 | 0,08 | 199,80 | 2,77 | 0,84975 | 0,00680 | 94970,25 | 784,71 | 127,746 | 2,465 | 1,9 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-Th-F | 5,85 | 0,45 | 438,13 | 0,26 | 192,52 | 1,69 | 0,85470 | 0,00684 | 4061,39 | 14,45 | 130,751 | 2,323 | 1,8 | LSCE-EOST-TIMS |
| U-Th-A | 1,40 | 0,60 | 672,80 | 2,20 | 199,83 | 8,23 | 0,88577 | 0,00834 | 3714,11 | 672,36 | 137,988 | 4,146 | 3,0 | OU: U-TIMS, Th-MCICPMS |

Tableau IV. 11 : Résultats des analyses U-Th de Max2

Les lignes grisées correspondent aux dates utilisées dans le modèle d'âge. Les erreurs sont données à 2σ. $\delta^{234}\text{U} = ((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{rap. activité}} - 1) \cdot 1000$. Les données, âges et erreurs ont été calculés grâce aux programmes de calcul personnels de N. Frank.

IV-3-3 Profils isotopiques en oxygène et en carbone de Max2

Cent six échantillons en vue d'analyses d'isotopes stables ont été prélevés le long de l'axe de croissance avec un pas régulier de 0,5 cm environ. Quatorze échantillons ont été collectés sur des axes secondaires (Figure IV. 36). L'échantillonnage de doublons (vingt-et-un en tout) en vue du test d'Hendy le long de lamines singulières a été pratiqué à quatre niveaux différents (Figure IV.40). Les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ varient de -3,5 à -4,4 ‰ et celle du $\delta^{13}\text{C}$ de -6,2 à -9,1 ‰ (Figure IV.40) soit une gamme de variation nettement plus restreinte que les autres concrétions.

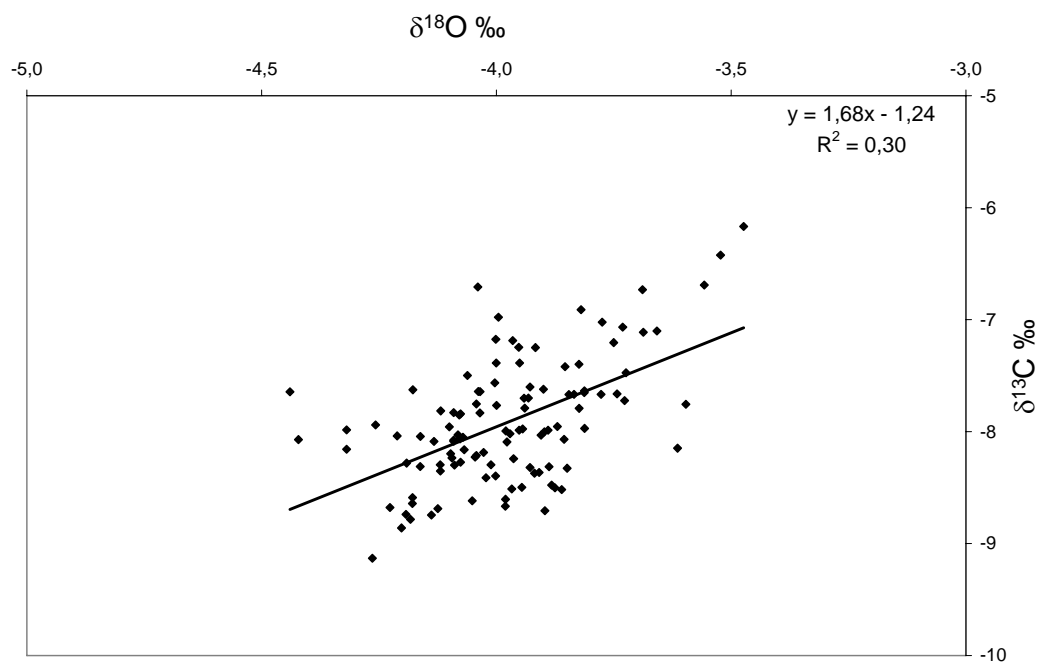


Figure IV. 40 $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) de la stalagmite Max2. La régression linéaire montre un R^2 faible. Ces deux paramètres ne sont donc pas corrélés.

IV-3-2-1 Equilibre isotopique de la stalagmite Max2

Au regard du graphe $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ le long de l'axe de croissance, nous constatons que la corrélation entre les deux paramètres est faible ($R^2=0,3$, Figure IV. 40).

Des jeux de doubles latéraux ont été prélevés le long de quatre lamines de croissances aux cotes : 27,85 ; 35,05 ; 42,90 ; 46,10 cm/base. Il n'y a pas de tendance à l'enrichissement vers les bords de la concrétion et on ne détecte qu'une corrélation légère entre $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ pour les lamines à 42,90 et à 46,10 cm/base (Figure IV. 41 et IV.42).

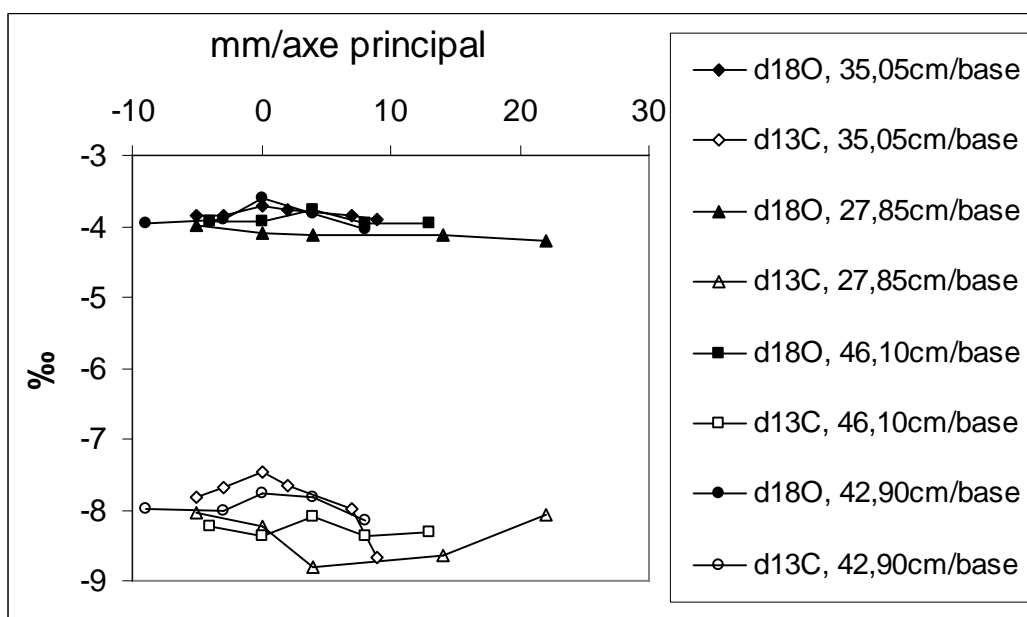


Figure IV. 41 $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ PDB) le long de 4 lamines distinctes de Max2

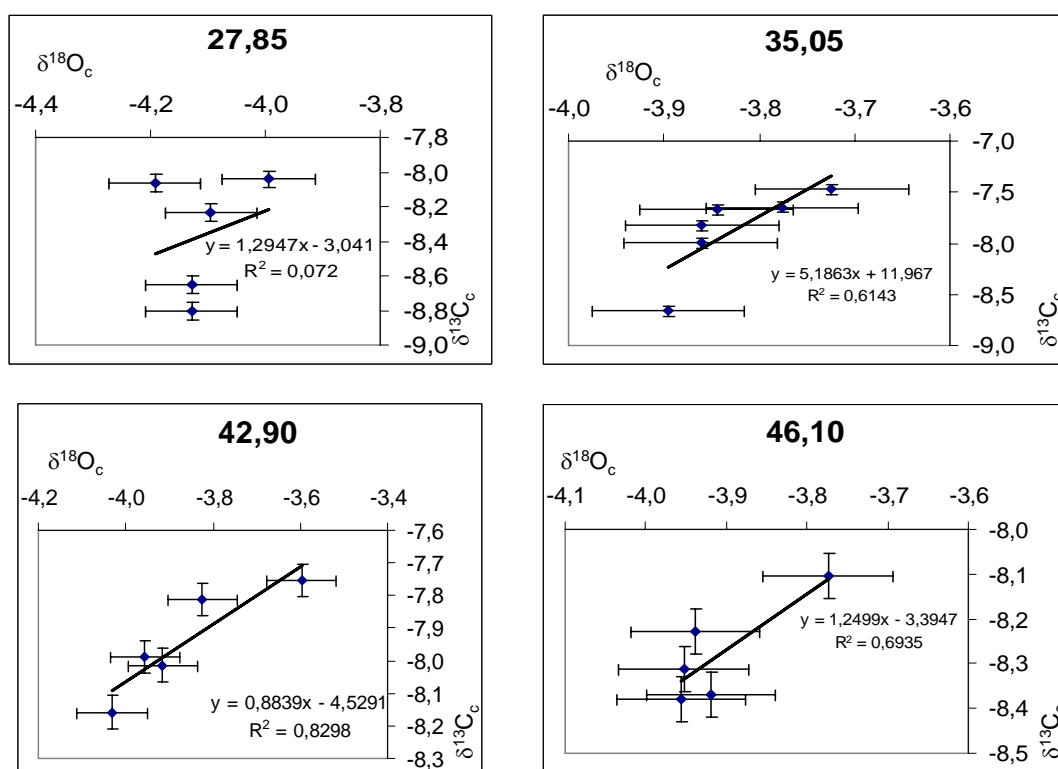


Figure IV. 42 $\delta^{13}\text{C}_c$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) pour les lamines 27,85 ; 35,05, 36,10 et 42,90 cm/base

Les lamines sont peu visibles surtout sur la partie inférieure de cette concrétion, par conséquent il est difficile de les suivre lorsque l'on s'éloigne de l'axe de croissance et il est peu évident de bien échantillonner uniquement la lamine visée. Ceci peut expliquer les variations latérales « étranges » car non monotones du $\delta^{13}\text{C}_c$ de la lamine à 27,85 cm/base.

Une précipitation hors équilibre conduirait à un enrichissement progressif vers les bords de la concrétion, ce qui n'est pas le cas ici. La concrétion a donc précipité à l'équilibre ou du moins dans des conditions proches de celui-ci. Les résultats du test d'Hendy (Hendy, 1971) sont moins évidents que pour les autres spéléothèmes étudiés et nous ne disposons pas d'autres enregistrements isotopiques de cette période dans la grotte de Maxange auxquels nous pourrions les comparer, comme le propose Dorale (Dorale et al., 2002). Toutefois, le fait que nous ne puissions être certains d'être à l'équilibre isotopique importe peu dans la mesure où nous ne cherchons pas à reconstruire quantitativement les températures à partir de la composition isotopique de la calcite.

IV-3-2-2 Comparaison du profil de l'axe de croissance « principal » avec celui d'un axe secondaire

La mauvaise visibilité des lamines de croissance a rendu difficile le tracé de l'axe de croissance dans la mesure où on se sert de leur convexité pour le détecter. L'axe de croissance traverse en effet la lamine à l'endroit où elle est le plus convexe. A deux reprises, nous avons hésité entre deux axes de croissance potentiels et avons échantillonné les deux, de sorte à pouvoir contrôler l'impact d'une erreur dans le choix de l'axe potentiel, c'est-à-dire regarder si les deux axes donnaient des résultats cohérents ou si l'un d'entre eux montrait un décalage significatif par rapport aux tronçons suivant et précédent. Cette expérience a été réalisée sur deux tronçons différents entre 4 et 10 cm/base et entre 43,3 et 45,7 cm/base.

Au regard des résultats isotopiques, nous constatons qu'une erreur de choix de l'axe liée à la mauvaise visibilité de la structure interne due à l'uniformité remarquable de l'échantillon n'est pas significative : les valeurs obtenues d'un axe à l'autre sont très proches et ce pour les deux isotopes (Figure IV. 43). L'écart moyen entre les deux axes est du même ordre de grandeur de l'erreur que l'incertitude : 0,04 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}_c$ et 0,06 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}_c$. Ceci renforce l'idée selon laquelle cet échantillon a précipité à ou très proche de l'équilibre. Cette expérience nous a même permis de confirmer les points de l'axe principal pour lesquels nous aurions pu vouloir obtenir des répliqués, qui du coup n'ont pas été nécessaires.

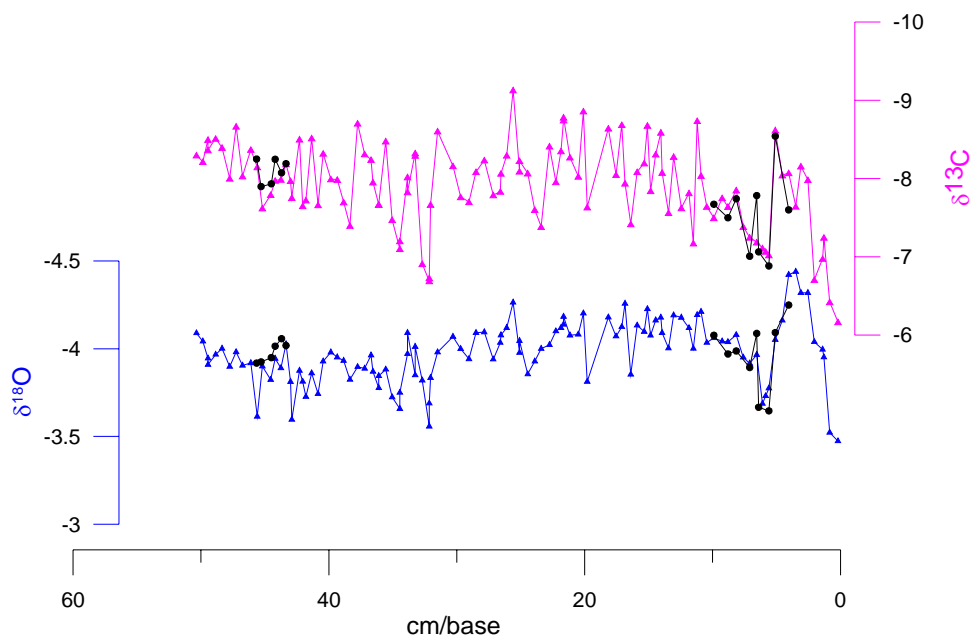


Figure IV. 43 Comparaison des profils isotopiques (‰ PDB) de l'axe de croissance principal et des "axes secondaires"

IV-3-2-3 Variations isotopiques du carbone de Max2

Le $\delta^{13}\text{C}_c$ de l'échantillon Max2 montre une gamme de variation restreinte ($\pm 1,5$ ‰) et une forte variabilité temporelle (haute fréquence) où il est peu évident de différencier des caractéristiques significatives (Figure IV. 44). Nous distinguons :

- de 0 à 11,2 cm/base un appauvrissement global de -6,2 à 0,2 cm/base à -8,7 ‰ à 11,2 cm/base, avec un créneau vers les valeurs négatives entre 2,05 et 5,60 cm/base, correspondant à une excursion négative brutale de 1 ‰ en 0,5 cm ;
- de 11,2 à 20,1 cm/base, une poursuite en pente douce de l'appauvrissement jusqu'à atteindre la valeur -8,9 ‰. Cette pente est très irrégulière et comporte des oscillations d'une amplitude de 1,2 ‰ ;
- de 20,1 à 32,2 cm/base, une phase relativement stable où le $\delta^{13}\text{C}$ oscille autour de -8,1 ‰ sans tendance globale ;
- de 3,2 à 49 cm/base, une seconde phase d'appauvrissement global mène de -6,7 à -8,7 ‰.

Cette phase est également très irrégulière mais les oscillations sont de moindre amplitude à partir de 38,4 cm/base.

La variabilité du dernier centimètre semble moins forte.

A noter que ces deux phases d'appauvrissement apparaissent surtout dans les valeurs les plus riches des oscillations. La gamme de variation de ce signal en $\delta^{13}\text{C}$ est étonnamment faible et mis à part l'appauvrissement du début, il est délicat d'émettre des hypothèses sur des variations d'aussi faible amplitude.

IV-3-2-4 Variations isotopiques de l'oxygène de Max2

La gamme de variation du $\delta^{18}\text{O}_c$ s'étale sur moins d'un pour mille (Figure IV. 44). Nous discernons toutefois quatre tronçons :

- de 0 à 6,1 cm/base, un pic négatif entraînant un appauvrissement de -3,5 à -4,4 ‰ et qui se détache du reste de l'enregistrement ;
- de 6,10 à 32,15 cm/base, une large bosse mais d'amplitude 0,6 ‰ ;
- de 32,15 à 34,45 cm/base, un petit pic acéré d'amplitude 0,5 ‰ ;

La suite du signal est difficile à interpréter : les variations sont trop petites et aucune tendance n'apparaît sauf peut-être un léger appauvrissement <0,5 ‰.

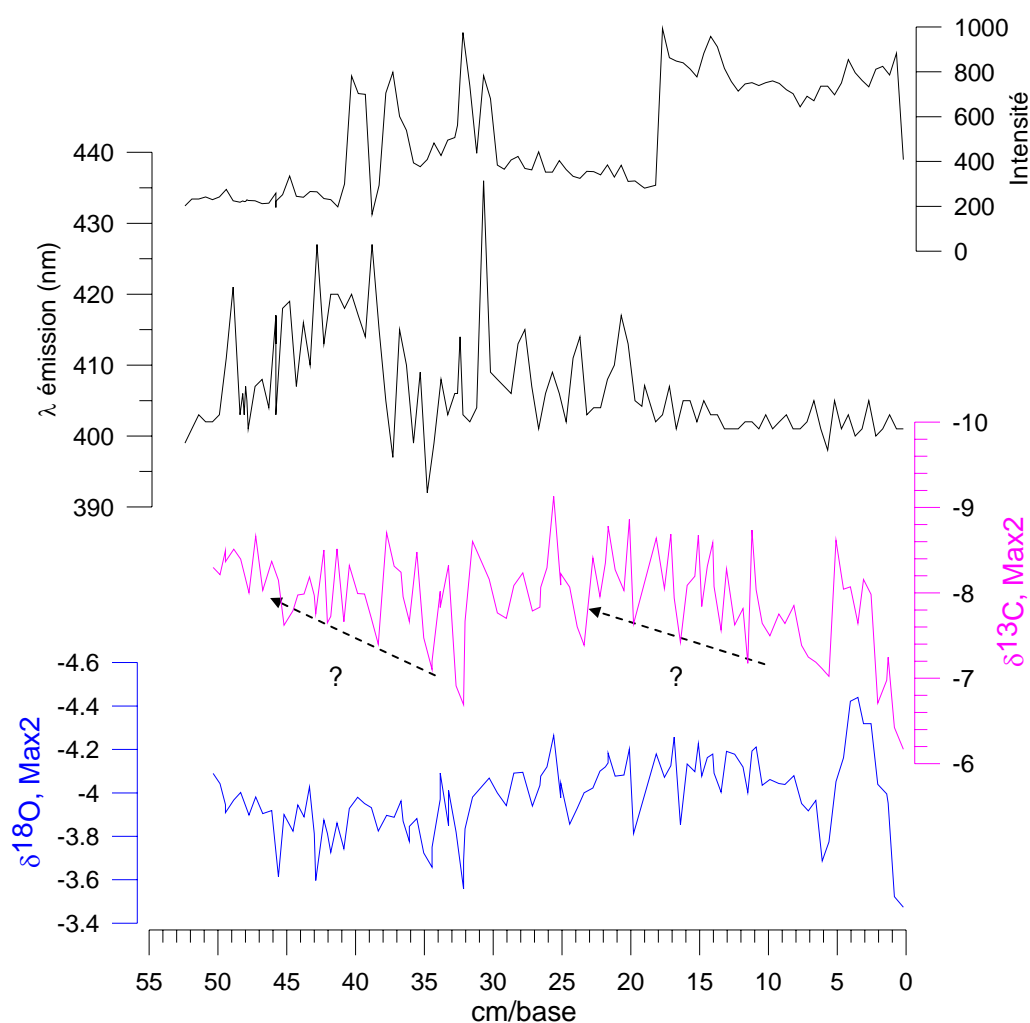


Figure IV. 44 $\delta^{18}\text{O}_c$, $\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ PDB), longueur d'onde d'émission et intensité de la luminescence de Max2 en fonction de la distance à la base

IV-3-2-5 Conclusion sur les variations des isotopes stables de Max2

Il apparaît que la gamme de variation isotopique de la stalagmite Max2 est très petite comparée à celles des autres échantillons. Il est donc difficile de mettre en évidence des tendances significatives associées aux paramètres environnementaux. Nous décelons des caractéristiques communes aux deux profils isotopiques qui sont :

- un pic négatif correspondant à un appauvrissement brutal au cours des six premiers centimètres de l'enregistrement et qui s'insère dans une phase d'appauvrissement des 11,2 premiers centimètres ;
- un enrichissement un peu plus marqué vers 32 cm/base ;
- éventuellement, un appauvrissement léger de 32 cm/base à la fin de l'enregistrement ;

Par ailleurs, le seul lien que l'on puisse faire entre la pétrographie et les signaux isotopiques, est une diminution de l'amplitude de la variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ lorsque la calcite est plus sombre et plus laminée.

IV-3-3 Profil en luminescence de Max2

Afin de vérifier la monotonie de la composition isotopique alors que selon les datations U-Th, la période de croissance recouvre une transition glaciaire-interglaciaire, un profil en fluorescence a été réalisé (Figure IV. 44). Lorsque nous l'avons sciée, la stalagmite s'est brisée en deux morceaux à la cote ~19,50 cm/base. Les deux morceaux correspondant à la partie polie de la stalagmite ont des épaisseurs sensiblement différentes. De fait, les deux parties donnent des valeurs d'intensité très différentes : ~800 pour la partie de la base et ~350 unités d'intensité pour la partie du sommet. Ce biais entre les deux différentes parties pourra être corrigé par la suite mais ceci nécessite de nouvelles mesures que nous n'avons pas eu l'occasion de faire. Par ailleurs l'intensité est un paramètre complexe à utiliser puisqu'il donne des indications de concentration de la MO dans la stalagmite. A partir du moment où nous raisonnons en terme de concentration, il est également nécessaire de savoir si le taux de croissance de la stalagmite est resté constant lorsqu'on se trouve face à une variation de ce paramètre. Dans le cas de Max2, où la croissance a été trop rapide pour que la précision et la densité des datations réalisées nous permettent de voir si le taux de croissance a varié, il est délicat d'interpréter ce paramètre. Si nous ne considérons que la partie supérieure, des pics d'intensité entre 30 et 40 cm/base évoquent des concentrations plus fortes en MO dans cette zone. Deux hypothèses peuvent être considérées :

- un ralentissement du taux de croissance ;
- un lessivage de matière organique (MO) du sol, attestant d'un changement dans l'hydrologie du système et provoquant une augmentation de la concentration en MO dans la concrétion.

Par ailleurs, ces pics d'intensité coïncident avec les plans de clivage les plus marqués ; ceci peut également avoir créé des artefacts dans la réflexion de la lumière.

Dans la mesure où l'intensité ne peut pas être interprétée de manière univoque, nous concentrerons sur la longueur d'onde d'émission qui n'est, elle, pas tributaire ni du taux de croissance ni des paramètres de réflexion.

La longueur d'onde d'émission varie de 392 à 436 nm le long du profil. Sa gamme de variabilité est plus importante dans la partie du haut, où elle montre un certain nombre de pics comme à 30,7 et 38,0 cm/base mais également une tendance sur le plus long terme : ses valeurs sont globalement plus élevées entre 37 cm/base et le sommet. Ceci indique soit un lien plus rapide avec le sol soit une arrivée de matière organique moins dégradée qui correspondrait à des conditions d'humifications en surface moins performante, c'est à dire plus froides et/ou plus sèches.

IV-3-4 Conclusion sur les résultats de Max2

Grâce à la forte teneur en U mais également à l'utilisation du Triton qui est un outil précis pour la mesure, la **précision sur les datations** est bien meilleure ($2\sigma < 2\%$) que ce que nous avons pu obtenir sur le carottage Vil-car-1. Cependant la rapidité de la croissance de la concrétion rend délicate l'édification du modèle d'âge. Nous n'avons pris en compte que les datations qui sont dans l'ordre stratigraphique. Des datations ultérieures devront confirmer cette chronologie. La comparaison du profil isotopique de cet échantillon avec d'autres enregistrements climatiques de la région est donc nécessaire pour l'identification des événements climatiques dans cet enregistrement. Le modèle d'âge retenu indique que la stalagmite Max2 a poussé **entre ~140 et ~115 ka**, couvrant ainsi **la fin de la glaciation précédente et l'intégralité du dernier interglaciaire**. Les analyses U-Th permettent de conclure qu'une partie importante de la concrétion a poussé très rapidement (~25 cm entre ~131 et ~128 ka). Néanmoins, bien que la croissance de l'échantillon recouvre une transition glaciaire-interglaciaire, **la gamme de variabilité de la composition isotopique est très restreinte** contrairement à ce qui avait été observé à Villars, et il est peu évident de distinguer des structures dans les variations observées. Selon le modèle d'âge, les deux larges incursions négatives se situent entre 140 et 128 ka (Figure IV. 45). Par ailleurs, la zone où la variabilité en $\delta^{13}\text{C}_c$ diminue, où la concentration en matière organique est la plus élevée (selon l'observation macroscopique) et où cette matière organique est la moins dégradée (selon les analyses de luminescence) est localisée après 122 ka. Le modèle d'âge permet la mise en évidence d'une augmentation du taux de croissance autour de 130 ka. Ceci nous amène à conclure que pour cette concrétion, la vitesse de croissance est peut-être le meilleur proxy pour les variations climatiques.

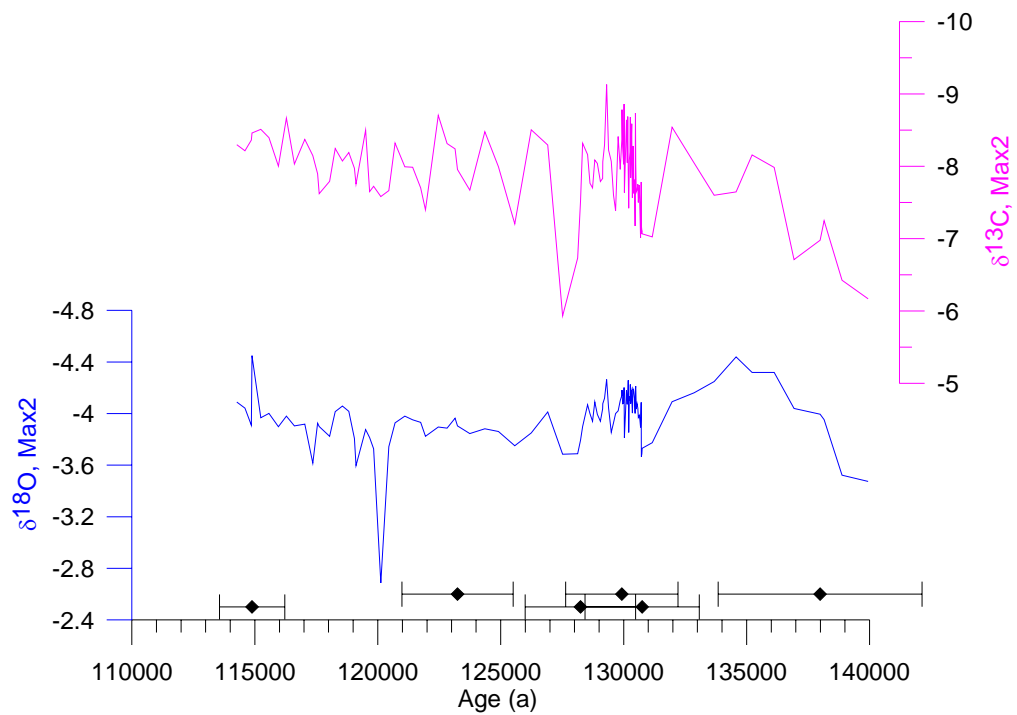


Figure IV. 45 Variations isotopiques (‰ PDB) de Max2 en fonction du temps. Les âges U-Th et leurs barres d'erreur apparaissent en bas de la figure.

IV-4 Le plancher stalagmitique Chau-pl3

Jusqu'à présent tous les échantillons prélevés dans la grotte archéologique de Chauvet avaient été datés entre la fin de la dernière glaciation et l'Holocène (Genty et al., 2004). Le plancher Chau-pl3 a été prélevé à un point clé de la grotte, dans un passage étroit, de part et d'autre duquel on trouve des traces d'activités humaines et animales.

IV-4-1 Description pétrographique de l'échantillon Chau-pl3

IV-4-1-1 Observation macroscopique de Chau-pl3

Deux tranches contiguës de plancher stalagmitique ont été étudiées. Les prélèvements en vue des analyses des isotopes stables ont eu lieu sur la surface polie de l'une d'entre elles, ceux destinés aux analyses U-Th sur l'autre. Elles mesurent 38,3 cm de long et la pétrographie est variable (Figure IV. 46). Le sommet et la base ont une composante argilo-détritique significative: ces parties apparaissent rougeâtres, tout comme l'est l'argile de la grotte. Malheureusement, nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune analyse de l'argile de la grotte Chauvet ni des isotopes stables, ni de l'isotopie du Th (accès limité et échantillonnage très réglementé).

La partie centrale entre ~7 et 24 cm est composée de calcite blanche poreuse et laminée, où l'alternance WPC/DCC (Genty et al., 1997) est bien visible dans certaine partie. Des vacuoles macroscopiques parsèment tout l'échantillon.

Ce plancher se trouve dans un passage étroit de la grotte. Sur le bord droit de l'échantillon et particulièrement au sommet, au niveau des cotes 2-4 cm/sommet, les lamines sont nettement tronquées. Pour expliquer un tel type d'érosion dans un milieu comme la grotte Chauvet, l'hypothèse retenue par la communauté scientifique est le frottement répété par de grands animaux contre la concrétion. Cette hypothèse serait ici parfaitement justifiée car le plancher se trouve dans un passage étroit (aujourd'hui 1 à 2 m de large et 2 de haut) et les preuves de la présence de l'ours *Ursus speleus* sont nombreuses de part et d'autre de ce passage.

La structure stratigraphique de cet échantillon est complexe à la base et au sommet avec des ondulations, des variations d'épaisseur des lamines d'un bord à l'autre de l'échantillon ; mais elle est plus simple dans la partie centrale où les lamines sont planes à légèrement inclinées. Dans la partie basse, le passage d'un type de pétrographie à l'autre est progressif.

Le changement de pétrographie dans la zone sommitale est en revanche, marqué par la seule discontinuité bien visible de l'échantillon à 6,9 cm/sommet (d6,9). La calcite située en dessous est blanche poreuse et laminée tandis qu'elle est grise, riche en éléments détritiques, très poreuse et avec une stratigraphie plus complexe au-dessus.

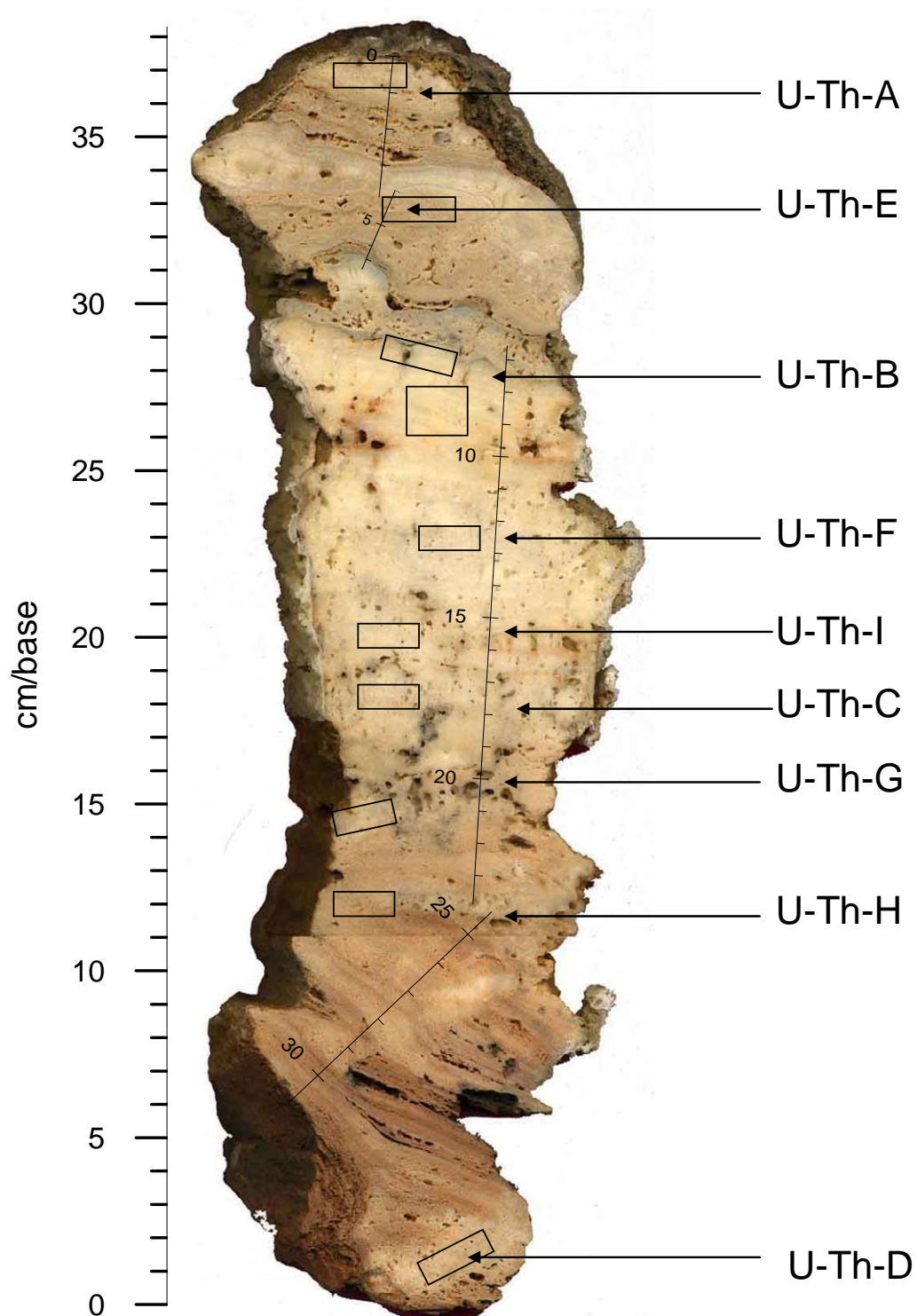


Figure IV. 46 Section polie de l'échantillon Chau-pl3 : axe de croissance et localisation des analyses U-Th. Le pourtour rectangulaire noir matérialise les contours de la lame mince.

IV-4-1-2 Observation microscopique de Chau-pl3

Une lame mince a été réalisée au niveau de la cote $10,25 \pm 2,7$ cm/base (Figure IV. 46). Au cours de la réalisation des lames minces, nous avons constaté que celle du plancher Chau-pl-3 laissait particulièrement facilement partir des « arrachements » beaucoup plus que toutes les autres pendant l'étape de polissage, témoignant de la très forte porosité de la calcite de l'échantillon. Afin de limiter ce phénomène, nous n'avons pas pu amincir la lame mince autant que nous l'aurions souhaité. Les photographies prises au microscope polarisant apparaissent donc plus sombres, dans la mesure où la lumière traverse moins bien une telle épaisseur, et la détermination de la fabrique cristalline est donc plus difficile.

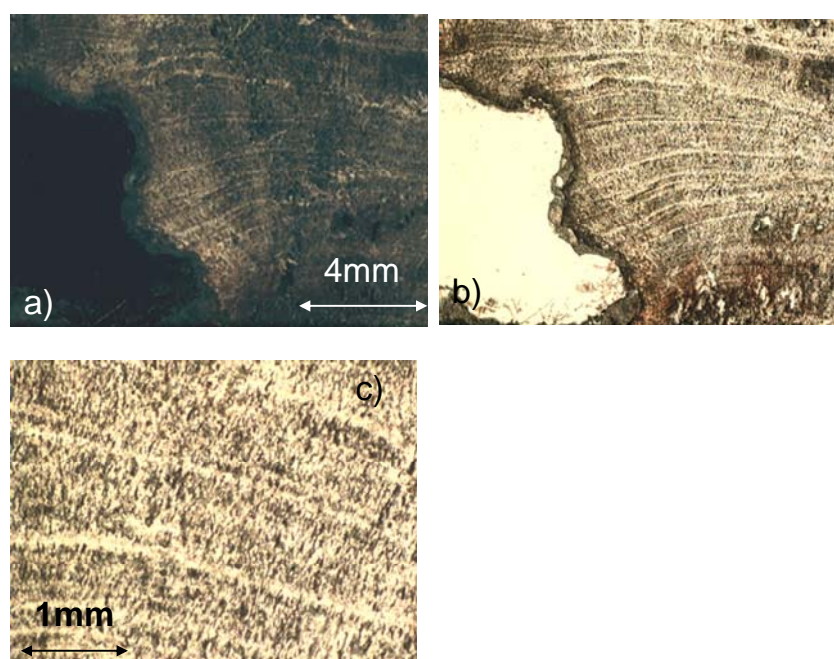


Figure IV. 47 Lame mince de Chau-pl3, image composite : a en lumière polarisée, b et c en lumière naturelle. Le haut des photos est orienté vers le haut de l'échantillon.

Etant donné l'épaisseur de lame, il est difficile de définir précisément la texture et la fabrique de la concrétion. D'après les photos a et b, on distingue de cristaux à bords apparemment droits de quelques millimètres de large et de l'ordre du centimètre de long mais l'extinction est difficile à faire apparaître. Toutefois, ceci implique que ces cristaux sont palissadiques. L'observation à plus fort grossissement nous permet de distinguer une structure en aiguilles perpendiculaires aux lamines de croissance. Ce type de fabrique ressemble à celle appelée « colonnaire ouverte » et serait associé à un débit et une sursaturation variables, impliquant des périodes de sécheresse (Couchoud, 2006) ou lié à une forte sursaturation. Ceci est encore mal compris.

IV-4-2 Cadre chronologique de Chau-pl3

Sept datations TIMS ont été réalisées sur cet échantillon. Les teneurs en uranium sont relativement fortes avec une moyenne de 350 ppb, soit 10 fois plus que pour celles réalisées dans la grotte de Villars (Tableau IV. 12).

| Ech. | Situation (cm/top) | ± (cm) | [²³⁸ U] (ng/g) | ± | δ ²³⁴ U (‰) | ± | (²³⁰ Th/ ²³⁸ U) rap.activité | ± | (²³⁰ Th/ ²³² Th) rap.activité | ± | Age non corr (ka) | ± | Age corr (ka) | ± | Err Age % | Laboratoire |
|--------|-----------------------|-----------|-------------------------------|------|---------------------------|-------|--|---------|---|--------|----------------------|-------|------------------|-------|--------------|-------------|
| U-Th-A | 1,00 | 0,40 | 316,86 | 1,95 | -21,04 | 9,01 | 0,58489 | 0,00745 | 165,32 | 2,17 | 99,824 | 2,346 | 99,492 | 2,702 | 2,4 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-E | 4,80 | 0,40 | 211,47 | 0,96 | -17,99 | 8,67 | 0,59281 | 0,00655 | 167,13 | 1,93 | 101,471 | 2,316 | 101,140 | 2,509 | 2,3 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-B | 7,55 | 0,45 | 453,17 | 2,74 | -0,40 | 10,05 | 0,62710 | 0,00901 | 361,89 | 5,10 | 109,373 | 2,806 | 109,213 | 3,178 | 2,6 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-I | 15,45 | 0,45 | 340,99 | 1,59 | -19,28 | 6,64 | 0,6144 | 0,0074 | 1083,277 | 13,531 | 108,034 | 2,645 | 107,981 | 2,645 | 2,4 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-C | 17,90 | 0,40 | 342,17 | 1,85 | -8,93 | 9,51 | 0,62710 | 0,00901 | 555,15 | 9,06 | 109,626 | 3,193 | 109,522 | 3,419 | 2,9 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-G | 20,50 | 0,40 | 589,11 | 3,90 | -3,46 | 8,00 | 0,49802 | 0,00713 | 670,07 | 10,12 | 75,673 | 1,562 | 75,605 | 1,838 | 2,1 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-H | 25,55 | 0,35 | 270,98 | 1,80 | -3,36 | 8,11 | 0,67502 | 0,01318 | 16,09 | 0,34 | 123,625 | 4,656 | 119,720 | 5,359 | 3,8 | GEOTOP-TIMS |
| U-Th-D | 31,50 | 1,00 | 371,94 | 2,04 | -19,28 | 7,35 | 0,66700 | 0,00773 | 66,58 | 0,81 | 125,199 | 2,983 | 124,258 | 3,452 | 2,4 | GEOTOP-TIMS |

Tableau IV. 12 Résultats des analyses U-Th de Chau-pl3

Les erreurs sont données à 2σ . $\delta^{234}\text{U} = ((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{rap. activité}} - 1) \times 1000$. Les âges, erreurs et données corrigés et non corrigés du détritisme ont été calculés grâce au programme ISOPLOT3, fourni par Kenneth Ludwig, Berkeley Geochronological center (Ludwig, 2003).

Une particularité notable de cet échantillon est son $\delta^{234}\text{U}$ négatif. Le déficit de l'isotope de l'uranium 234 par rapport au 238 a déjà été observé lors de datations précédentes réalisées dans la grotte Chauvet (Genty et al., 2004; Genty et al., 2006). Les auteurs évoquent le fait que l'eau montre également ce déficit : $\delta^{234}\text{U}_{\text{eau}} = -116,20 \pm 5,40 \text{ ‰}$. Les eaux souterraines que l'on trouve dans les karsts ont en général un $\delta^{234}\text{U}$ légèrement supérieur à 1. En effet, par recul α , le ^{234}U peut être déplacé dans la roche mère et est par conséquent plus apte à être lessivé : soit parce que le recul α l'éjecte directement dans la fissure où l'eau d'infiltration circule, soit car ce recul l'approche de la fissure et comme le réseau cristallin est fragilisé par ce déplacement, l'érosion de cette partie du carbonate et la mise en solution de cet isotope sera aisée. Dans le cas de la grotte Chauvet, il semble que le lessivage soit tel que le ^{234}U ne soit pas en excès. Le plancher Chau-pl1 situé à quelques mètres montre un déficit voisin alors que la stalagmite Chau-stm2, qui est encore plus proche du plancher ne montre pas ce déficit (Genty et al., 2004). Ceci n'est pas un artefact lié au type de spéléothèmes puisque la stalagmite Chau-stm-6 affiche également un $\delta^{234}\text{U} < 0$, et ceci n'est pas non plus lié à l'âge de la concrétion car le $\delta^{234}\text{U}$ ne covarie pas avec l'âge (Genty et al., 2006). Ainsi le déficit de l'isotope 234 par rapport au 238 dans la concrétion dépend manifestement de la fissure d'alimentation et de son état de lessivage, et correspond à un phénomène très localisé.

La composante détritisme n'est pas négligeable (rapports d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) < 100) pour les deux échantillons situés à la base, dans la zone où la contamination argilo-détritisme est visible.

Pour la grotte Chauvet, nous n'avons pas encore de mesure du rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de l'argile qui aurait pu avoir contaminé la calcite, par conséquent, la correction du ^{230}Th originel a été effectuée en considérant le rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du détritisme à $0,8 \pm 0,4$, couramment adoptée dans la littérature (voir Chap. I). Afin de disposer d'un ensemble cohérent, toutes les données ont été corrigées. Pour la plupart, le rajeunissement est inférieur à 0,1 %, sauf pour U-Th-H où il avoisine les 3 %.

Le modèle d'âge a été construit par interpolation linéaire entre points datés. A l'exception du point Chau-pl3-U-Th-G, toutes les dates sont dans l'ordre stratigraphique aux incertitudes à 2σ près. Cette concrétion s'est formée entre 99,5 et 124,3 ka. Selon le modèle d'âge, le taux de croissance aurait été très important entre 110 et 109 ka (Figure IV. 48).

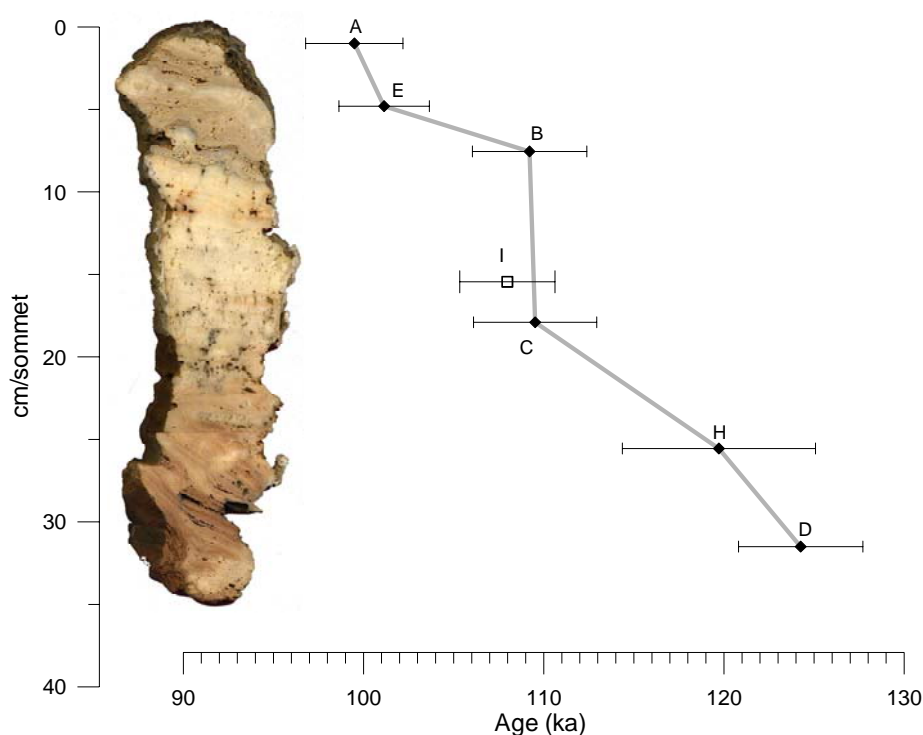


Figure IV. 48 Courbe de croissance de Chaupl-3 selon le modèle d'âge

La date U-Th-G (75 ka) a été écartée du modèle d'âge, compte tenu de son âge extrêmement jeune par rapport aux autres. D'autres mesures sont en attente dans cette zone afin de comprendre s'il s'agit d'un artefact pendant la mesure ou la chimie, ou si le système de datation a pu être perturbé comme cela a été observé pour Vil-car-1.

IV-4-3 Profils isotopiques en oxygène et carbone de Chau-pl3

Soixante-sept échantillons ont été prélevés avec un pas de 0,25 cm le long de l'axe de croissance. Plusieurs échantillons ont été prélevés sur la lamine cotée 10,45 cm/sommet afin de contrôler les éventuels enrichissements collatéraux dans la cadre du test d'Hendy. La gamme de variation est de -2,76 à -9,02 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et de -2,47 à -5,57 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$.

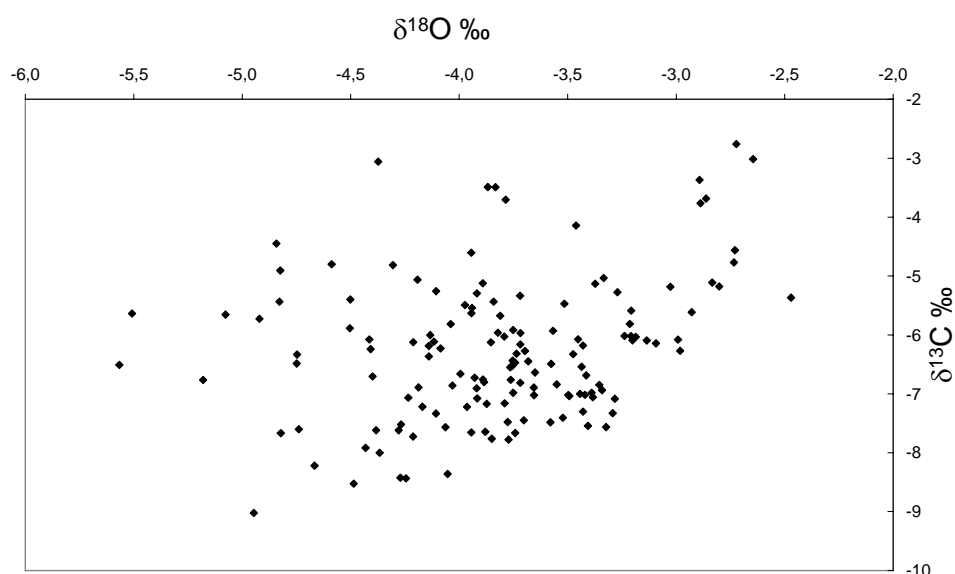


Figure IV. 49 $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) du plancher Chau-pl3

IV-4-3-1 Equilibre isotopique de Chau-pl3

L'ensemble des données de l'échantillon Chau-pl3 ne montre pas de corrélation entre le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ ($R^2=0,04$, Figure IV. 49). Un seul jeu de double latéraux a pour le moment été étudié le long de la lamine à 10,45 cm/sommet. Nous constatons de nouveau l'absence de corrélation significative entre $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ ainsi que de tendance particulière à l'enrichissement des deux paramètres vers les bords de la concrétion (Figure IV. 50). Ainsi, selon les critères d'Hendy (Hendy, 1971), le plancher Chau-pl3 a précipité à l'équilibre isotopique.

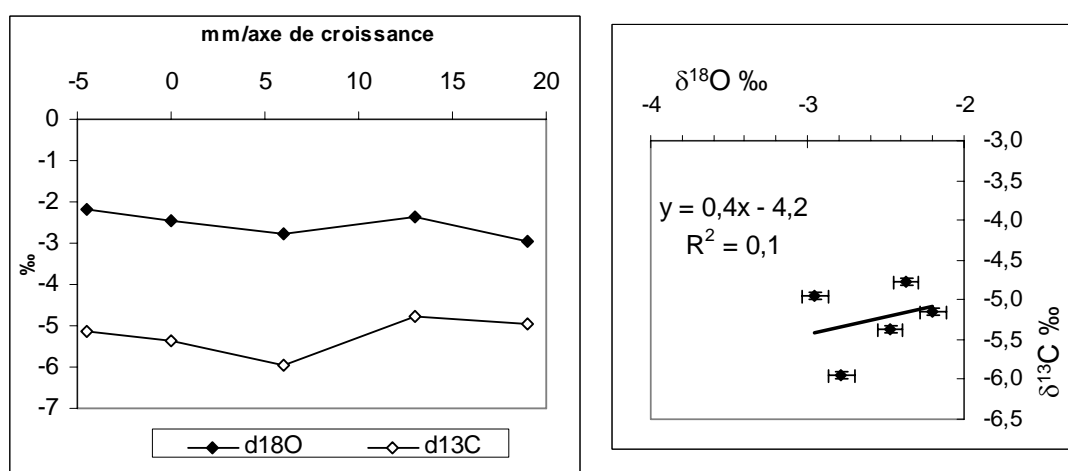


Figure IV. 50 a) Variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ et du $\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ PDB) le long de la lamine à 10,45 cm/sommet, b) $\delta^{13}\text{C}_c$ vs $\delta^{18}\text{O}_c$ (‰ PDB) le long de la lamine 10,45 cm/sommet.

IV-4-3-2 Variations isotopiques du carbone de Chau-pl3

Le profil en $\delta^{13}\text{C}_c$ du plancher Chau-pl3 montre grossièrement quatre structures en « bosses » négatives (Figure IV. 51). Les deux premières atteignent des minima inférieurs à -8 ‰ et -7 ‰ pour les deux suivantes. Les deux premières entre la base et la cote 13,40 cm/sommet, sont larges et correspondent à un appauvrissement d'environ -3 ‰. De 3,4 à 9,4 cm/sommet, le $\delta^{13}\text{C}$ oscille irrégulièrement autour de -5,5 ‰. Un créneau vers des valeurs négatives le précède entre 9,4 et 7 cm/sommet, correspondant à un appauvrissement de -0,6 ‰.

De 7 à 0 cm/sommet, le $\delta^{13}\text{C}_c$ montre une tendance globale à l'enrichissement qui atteint ses valeurs minimales pour la cote 2,05 cm/sommet à -8,2 ‰, dans un tronçon où la variabilité est forte. L'enregistrement s'achève par un enrichissement relativement rapide de -4,7 ‰.

- Il est important de noter deux enrichissements abrupts dans cet enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$:
- le premier correspond à un gain de $\sim +4$ ‰ entre les points cotés 7,3 et 7 cm ;
 - le second, à un gain de +2,3 ‰ entre les points cotés 13,55 et 13,40 cm/sommet.

IV-4-3-3 Variations isotopiques de l'oxygène de Chau-pl3

La gamme de variabilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ est plus restreinte que celle du $\delta^{13}\text{C}_c$, mais il est possible de distinguer des structures.

Nous pouvons diviser cet enregistrement en deux parties au sein de (Figure IV. 51) :

- la partie inférieure, de la base du plancher à la cote 10,45 cm, durant laquelle le $\delta^{18}\text{O}$ s'enrichit progressivement de +1,7 ‰ avec des oscillations d'une amplitude de 1 ‰. Dans cette phase, on note que la variabilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ est plus forte dans la zone où les particules détritiques sont plus importantes, c'est à dire de 22,30 cm/sommet et à la base. Dans cette zone, on note également que la plupart des pics négatifs en $\delta^{13}\text{C}_c$ correspondent à de petits pics négatifs de $\delta^{18}\text{O}$;
- la partie supérieure au sein de laquelle on distingue une première oscillation correspondant à un appauvrissement de -1 ‰ entre 10,30 et 7 cm/sommet, suivie d'un créneau négatif aux flancs abrupts de même amplitude entre 7 et 6,25 cm/sommet, et enfin beaucoup plus marqué, un large pic correspondant à un appauvrissement de -3 ‰. L'appauvrissement est abrupt entre 6,25 cm/sommet ($\delta^{18}\text{O}_c = -2,7$ ‰) et 4,70 cm/sommet ($\delta^{18}\text{O}_c = -5,6$ ‰). L'enrichissement qui le suit est beaucoup plus progressif. Cette dernière bosse correspond à de la calcite riche en éléments argilo-détritiques (Figure IV. 51). Bien que nous n'ayons pas de mesures de la composition des isotopes stables de l'argile de la grotte Chauvet, la contamination de la calcite pure par de l'argile, des composants argilo-détritiques ne semble pas avoir un impact trop important sur la signature finale obtenue dans la mesure où on ne voit pas de décalage isotopique abrupt entre les zones riches en composants argilo-détritiques et les zones « propres », où ils ne sont pas apparents.

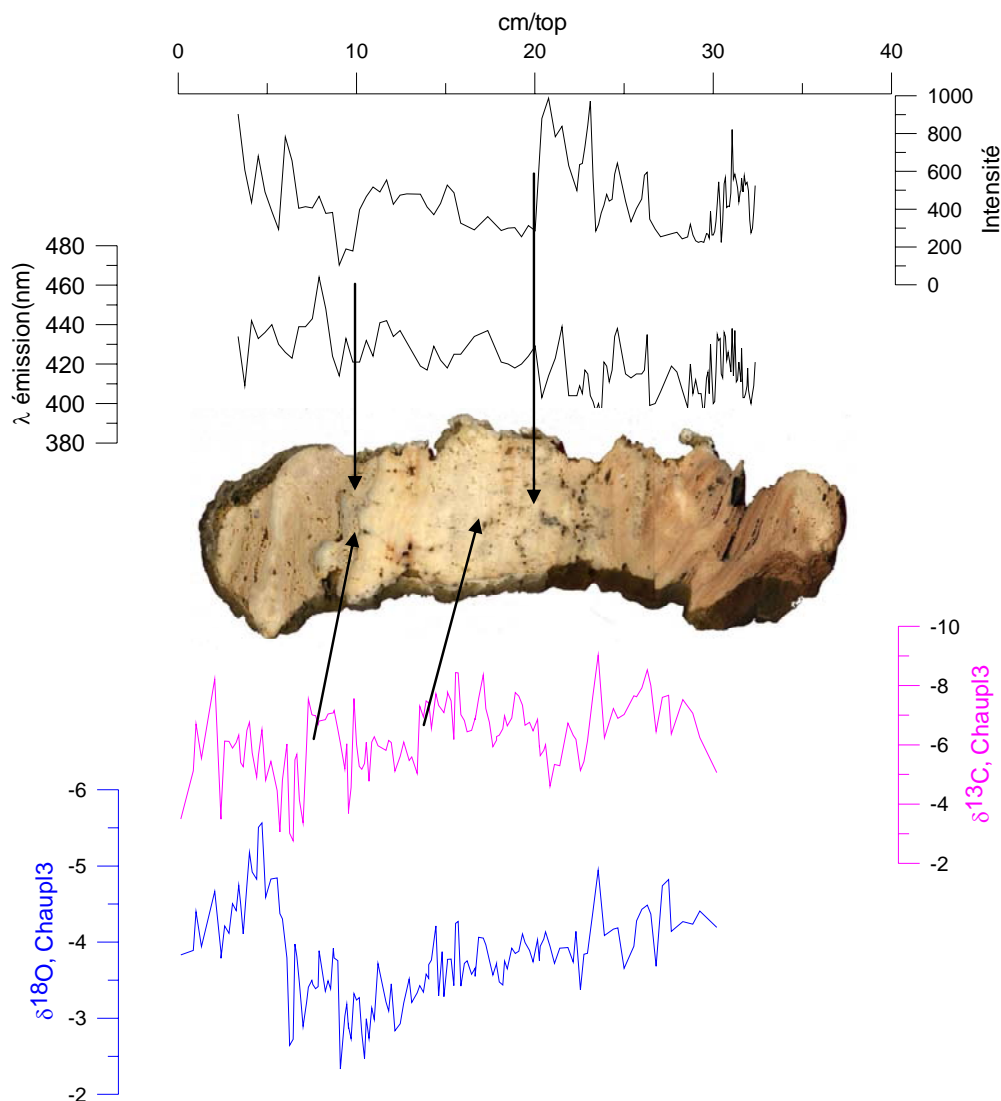


Figure IV. 51 $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ PDB), λ d'émission et intensité relative de la luminescence de Chau-pl3 en fonction de la distance au sommet.

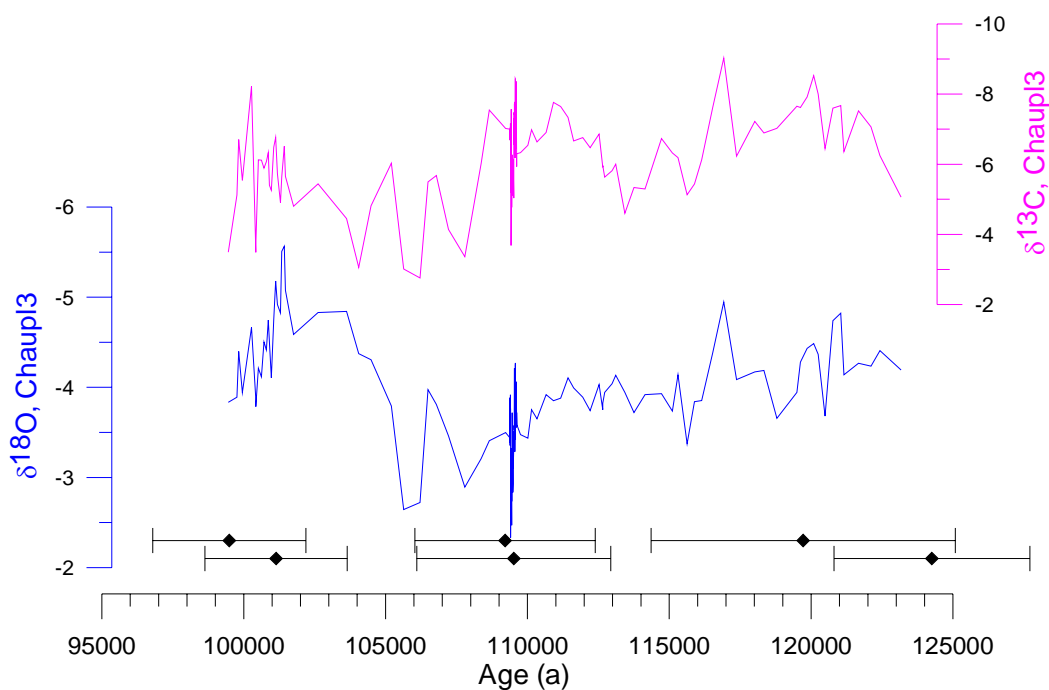
IV-4-4 Profil en luminescence de Chau-pl3

Un profil en luminescence a été réalisé sur l'intégralité de la tranche de plancher. L'intensité de la luminescence observée sur l'échantillon Chau-pl3 varie de 448 à 354 unités d'intensité relative (Figure IV. 51). Comme nous l'avons préalablement observé, cette variable dépend entre autre de la pétrographie et du taux de croissance et est donc difficilement interprétable en terme de paléoclimat. Globalement, elle est plus importante dans les zones où la composante argileuse est importante. Une autre hypothèse pourrait être que, outre les propriétés optiques, les zones à forte composante détritique possèdent, une concentration de matière organique plus élevée. La longueur d'onde d'émission montre une tendance globale à l'augmentation le long du profil de ~400 nm à ~430 nm. Cela signifierait que la matière organique prisonnière de la calcite est moins dégradée à proximité de la cessation de croissance du plancher vers 99 ka, qu'elle ne l'était vers 124ka. Deux hypothèses peuvent expliquer cette tendance : soit un transfert de MO plus rapide entre le sol et la cavité,

soit des conditions de surface moins propices à la dégradation de la matière organique au fur à mesure que le temps s'écoule.

IV-4-5 Conclusions sur les résultats de Chau-pl3

Les résultats obtenus sur le plancher Chau-pl3 de la grotte Chauvet nous permettent de conclure que celui-ci s'est déposé entre **~124 et ~99 ka**, et recouvre une partie du **MIS 5e, le MIS 5d et le MIS 5c**, soit une partie du **refroidissement depuis le Dernier Interglaciaire** (Figure IV.52). Les données U-Th nous permettent de mettre en évidence **un épisode de croissance rapide** entre 7,5 et 18 cm/sommet : ces 10,5 cm auraient poussé en moins d'un millier d'années selon le modèle d'âge (entre ~109 et ~110 ka, MIS 5d). Aucun changement abrupt dans les données de luminescence n'est associé à cet intervalle ; on observe toutefois que c'est au cours de cette période que l'augmentation de la longueur d'onde d'émission est la plus significative.



Chapitre V

Discussion

En introduction de ce chapitre nous reviendrons sur la façon dont les variations isotopiques ont été interprétées à Chauvet et à Villars ; ceci nous amènera à une réflexion sur les gammes de variabilité et les conditions de précipitations des échantillons. Puis, nous discuterons nos résultats en les comparant à d'autres archives climatiques par périodes de temps.

V-1 Interprétation des signaux isotopiques

Nous évoquons dans ce paragraphe les façons dont ont été interprétés les signaux isotopiques des grottes Chauvet et de Villars dans les études préalables.

Il est difficile de distinguer les pollens de plantes en C4 dans les séquences polliniques. Toutefois, il semble que la proportion de plantes en C4 soit restée mineure lors du dernier cycle glaciaire/interglaciaire dans le sud-ouest de la France (Paquereau, 1976; Paquereau, 1980), ainsi qu'au cours des derniers 400 ka dans le Massif Central (Cheddadi et al., 2005; de Beaulieu and Reille, 1992). Par conséquent, les variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ des concrétions de Dordogne et d'Ardèche sont interprétées en terme de variations de densité du couvert végétal et activité biologique du sol et/ou des conditions hydrologiques (*Prior calcite precipitation*, variation de débits (Genty et al., 2003; 2005; 2006).

Ceci suggère donc que le $\delta^{13}\text{C}_c$ serait un proxy pour les conditions climatiques chaudes et humides versus froides et sèches.

Les variations de la composition isotopique de l'oxygène dans les spéléothèmes de la grotte de Villars sont en général moins marquées que pour le carbone : les amplitudes de variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ sont plus faibles que celles du $\delta^{13}\text{C}_c$ ce qui rend les structures difficiles à distinguer du bruit de fond ; par conséquent le signal en $\delta^{18}\text{O}_c$ à Villars est encore mal compris. Cette faible variabilité est le résultat de l'action des multiples facteurs qu'intègrent ce signal (température, pluviométrie, source...cf chapitre I). Leurs gradients peuvent être de signe opposé : il y a compensation partielle de la variation du $\delta^{18}\text{O}_R$ (de la pluie) par le fractionnement isotopique thermodépendant lors de la précipitation de la calcite. La stalagmite Chau-stm6 de la grotte Chauvet en revanche, malgré une gamme de variabilité restreinte, montre un enregistrement net de l'oscillation Bølling-Allerød-Younger Dryas dans son enregistrement en $\delta^{18}\text{O}_c$ (augmentation de +0,5 à 1 ‰) (Genty et al., 2006). Le YD est partiellement masqué à cause d'un hiatus dans la stalagmite Vil-stm11 de Villars mise en comparaison dans cet article. Toutefois, si cette oscillation dans l'échantillon Vil-stm11 est visible dans le $\delta^{13}\text{C}_c$, elle n'est pas distinguable dans le $\delta^{18}\text{O}_c$. Les auteurs évoquent que du point de vue géologique, profondeur, température, pluviométrie et ainsi que du $\delta^{18}\text{O}_{dw}$, la grotte Chauvet et la grotte de Villars, sont semblables. Les principales différences sont le type de végétation (mais il s'agit tout de même de C3 au niveau des sites) et le caractère plus continental du site de la grotte Chauvet. Il est par conséquent plus sensible aux variations d'effet de masse et de changement de trajectoire des masses d'air. Un changement de source d'évaporation (Méditerranée ou Atlantique) pourrait également être possible mais il semble que les circulations atmosphériques dans cette zone aujourd'hui et au MIS 5 sont similaires (Bard et al., 2002).

V-2 Etude comparative des quatre échantillons étudiés

Comme nous l'avons évoqué en introduction, la signification/ l'interprétation des variations des proxies dépend des sites et de la période considérée. Nous discutons ici, les différentes gammes de variabilité couverte par les différents échantillons, en fonction des périodes et des sites considérés. Ceci nous amène à une réflexion sur les tests d'équilibre isotopique.

V-2-1 Gamme de variabilité isotopique

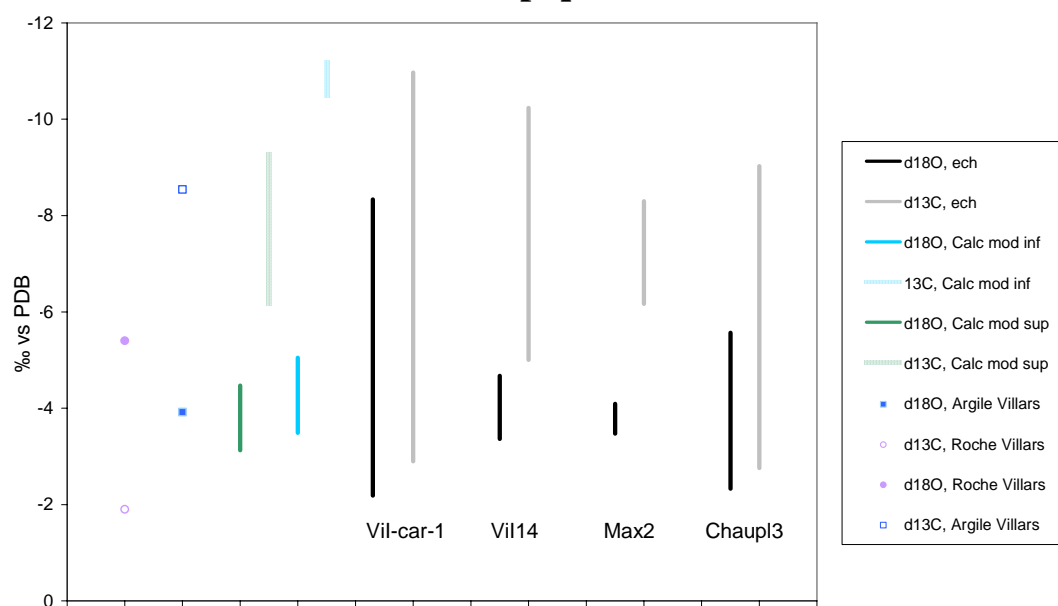


Figure V. 1 Gamme de variabilité isotopique du carbonate et de l'argile, de la calcite moderne et des échantillons Vil-car-1 et Vil14 de la grotte de Villars, de l'échantillon Max2 (grotte de Maxange), et de l'échantillon Chau-pl3 (grotte Chauvet).

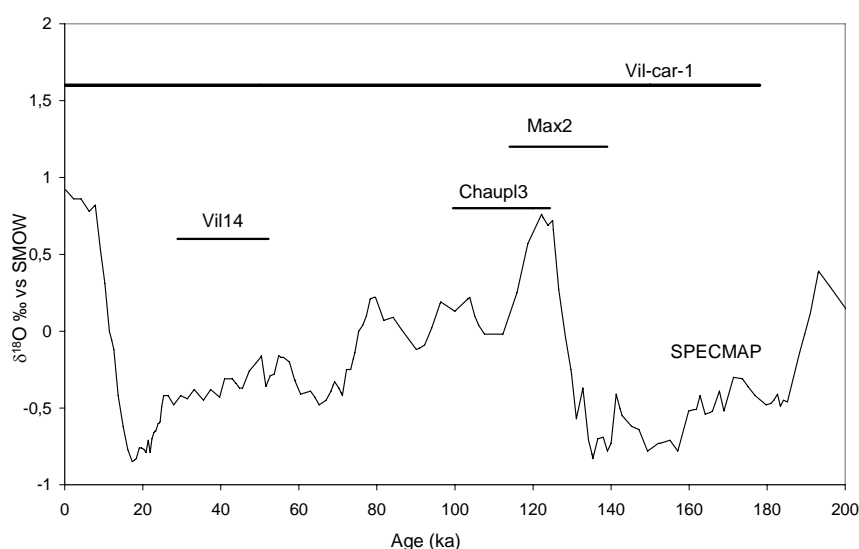


Figure V. 2 Périodes de croissances des échantillons par rapport à SPECMAP

La comparaison des données des compositions isotopiques des spéléothèmes étudiés, fait ressortir que la stalagmite Max2 a une gamme de variabilité très restreinte par rapports aux autres échantillons. La faible amplitude de ce signal est d'autant plus surprenante que sa période de croissance recouvre la Terminaison II. Cette transition glaciaire/interglaciaire est d'amplitude plus importante que la variabilité millénaire du MIS 3 enregistrée par Vil14. Pourtant la gamme de variabilité de cette dernière concrétion est plus importante que celle de Max 2. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette faible variabilité dans la grotte :

- 1) la composition isotopique de l'eau de percolation est restée constante pendant la déglaciation ; nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune mesure de la paléo-eau d'infiltration sur Max2, toutefois compte tenu de la proximité de Villars pour laquelle l'eau d'infiltration aurait conservé une composition isotopique constante pendant la TII (cf, résultats des IF, § IV-1-6-1), nous considérerons dans un premier temps que c'est également le cas à Maxange. Dans ce cas, la TII correspondrait à une augmentation de $\sim 4^{\circ}\text{C}$ (gradient de $\sim 0,24\text{ ‰}/^{\circ}\text{C}$ (O'Neil et al., 1969)). Une si faible amplitude de réchauffement impliquerait que seule une partie de la TII ait été enregistrée. Or, la chronologie de l'échantillon indique une croissance continue (absence de hiatus) entre ~ 140 et ~ 114 ka. Cette hypothèse paraît donc peu probable.
- 2) la composition de l'eau d'infiltration n'est pas restée constante pendant la TII. Les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la température à l'intérieur et à l'extérieur de la grotte étant de signes opposés mais proches en valeur absolue, surtout si on prend $0,3\text{ ‰}/^{\circ}\text{C}$ en surface, il est possible que ces effets ainsi que ceux liés à l'augmentation de pluviométrie par exemple se soient partiellement compensés. Ceci expliquerait que le $\delta^{18}\text{O}_c$ ait peu varié.

En admettant que l'étroitesse de la gamme de variabilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ puisse en effet s'expliquer comme nous venons de le discuter (2), le $\delta^{13}\text{C}_c$ enregistre une chute irrégulière de -3 ‰ , une variation plus faible que ce qui est enregistrée pour les réchauffements millénaires au MIS 3 (pour comparaison, le réchauffement du DO12 sur Vil14 correspond à une chute de $-3,5\text{ ‰}$).

Plusieurs tentatives d'explications pour la faible amplitude de variations du $\delta^{13}\text{C}_c$ et du $\delta^{18}\text{O}_c$ de Max2 peuvent ici, être émises :

- une importante inertie du réseau de l'épikarst pourrait en être la cause. Ceci est surprenant car, la grotte de Maxange est à seulement quelques mètres sous terre (3-8 m). Toutefois, il se peut que les caractéristiques de la réserve soient telles que le mélange des eaux d'infiltration les plus anciennes avec les plus jeunes soit important (temps de transit ≈ 20 ka, ce qui apparaît trop long surtout que l'épikarst est peu épais);
- au niveau du dégazage, si au début de sa croissance vers 138 ka, pendant l'événement un peu plus chaud du MIS 6, la concrétion s'est formée à partir d'un égouttement relativement lent. Au moment de l'amélioration climatique lié au dernier interglaciaire, la pluviométrie et donc, le débit des stalactites, ont augmenté, impliquant un dégazage moins long de l'eau de percolation et donc un appauvrissement supplémentaire en ^{13}C . Le réchauffement lié à la TII peut avoir compensé pour partie cet appauvrissement (Figure V. 3). Toutefois, nous ignorons de quelle amplitude le débit a pu varier entre les MIS 6 et 5e. Par ailleurs ce raisonnement qualitatif au niveau du dégazage ne prend pas en compte, la diminution du $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau d'infiltration liée à la densification de l'activité bio-pédologique.

Nous ne sommes malheureusement pas en mesure de pouvoir tester ces hypothèses, le système hydrologique de la grotte de Maxange étant maintenant totalement différent (cf chapitre II).

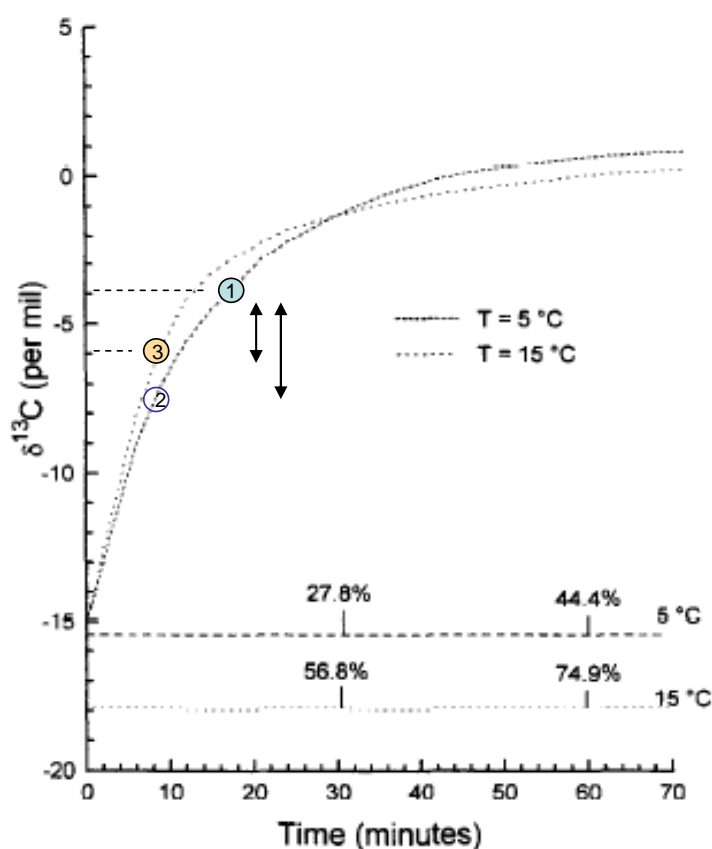


Figure V. 3 Variation du $\delta^{13}\text{C}_c$ en fonction du temps de dégazage et de la température d'après (Dulinski and Rozanski, 1990). Attention, on ne considère ici que le débit de l'écoulement et la température de dégazage : les variations du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous en relation avec la production de CO_2 biogénique n'est pas prise en compte. Situation initiale ((1) rond bleu) = situation initiale potentielle (MIS 6, début de la croissance de Max2). Avec la déglaciation, d'une part la pluviométrie augmente, accélérant le débit et réduisant le temps de dégazage, ce qui provoque une diminution du $\delta^{13}\text{C}_c$ (situation (2), cercle bleu) ; d'autre part, la température augmente ce qui provoque une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_c$ (passe de la situation (2) à la situation (3)). Ce raisonnement qualitatif montre que la diminution du $\delta^{13}\text{C}_c$ liée à l'augmentation du débit peut être partiellement compensée par un réchauffement de type glaciaire/interglaciaire d'une dizaine de degrés.

Les gammes de variabilité des autres concrétions sont globalement cohérentes. Le sol et la végétation étant différents en Ardèche et en Dordogne, il ne s'agit pas de comparer Chau-pl3 avec Vill4 et Vil-car-1. En revanche, si on compare les gammes de variabilité des deux derniers, on constate que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ les moins appauvries sont atteintes par le carottage et correspondent à celles atteintes au voisinage du dernier maximum glaciaire ce qui est cohérent avec le fait que le MIS 2 était le glaciaire le plus froid enregistré à Dôme C sur les derniers 800 ka (Masson-Delmotte, PICC meeting Aix en Provence, 2008). La différence de variabilité du $\delta^{18}\text{O}_c$ entre les échantillons Vill4 et Vil-car-1, traduit bien le fait que jusqu'à présent toutes les concrétions étudiées à Villars et qui avaient poussé entre 0 et 85 ka, enregistraient les changements climatiques par des variations d'amplitude beaucoup plus forte en $\delta^{13}\text{C}_c$ qu'en $\delta^{18}\text{O}_c$ (Figure V. 3): une telle variation du $\delta^{18}\text{O}_c$ semble pour le moment propre à la TII ou au dernier interglaciaire ou encore à ce type de spéléothème (plancher).

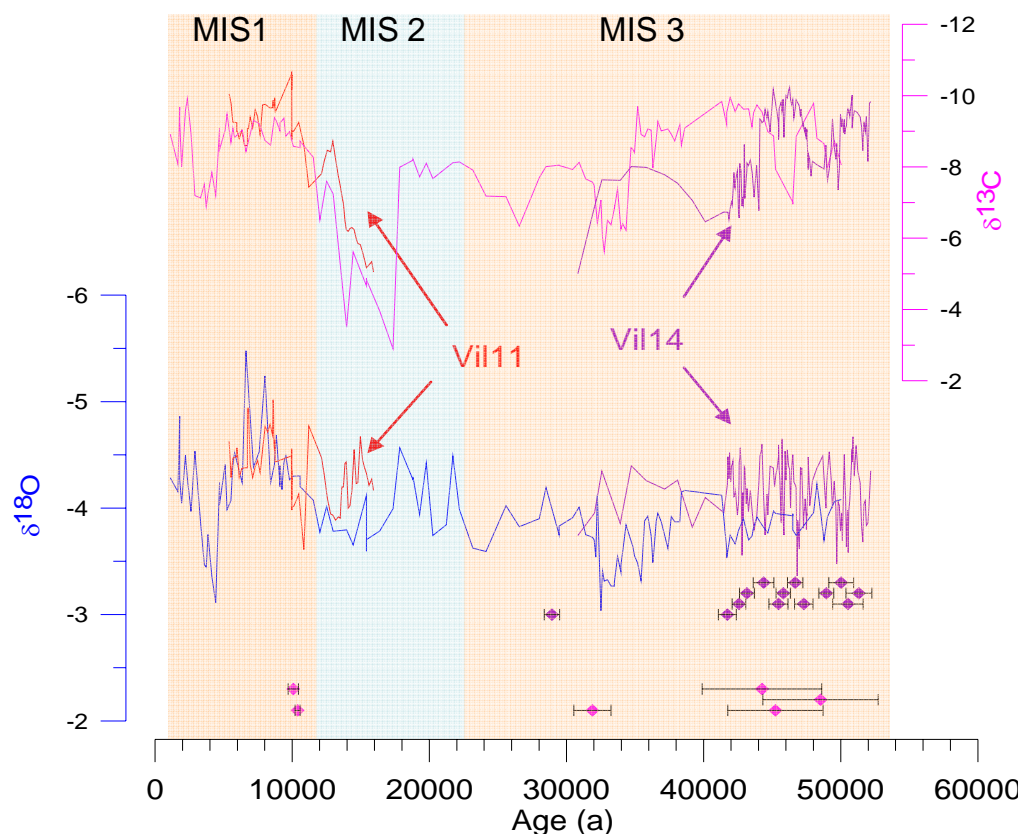


Figure V. 4 Comparaison des profils isotopiques de Vil-car-1, Vil14 et Vil11 (% PDB) (Genty et al., 2006). Les variations en $\delta^{18}\text{O}_c$ aux transitions stadiaire/interstadaire et MIS 2/MIS 1 sont de faible amplitude dans toutes les concrétions de Villars ; les variations en $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil-car-1 sont d'amplitude cohérentes avec les autres concrétions de la grotte. Le décalage entre les divers enregistrements est lié aux incertitudes sur les âges (en rose en bas de la figure pour Vil-car-1 et en violet pour Vil14).

Les valeurs les plus appauvries en $\delta^{13}\text{C}_c$ le long du carottage Vil-car-1 correspondent (du plus appauvri au moins appauvri) :

- au MIS 6 (jusqu'à -10,5 à -10,9 ‰) ;
- au MIS 3 et plus particulièrement au DO12 (jusqu'à -9,95 ‰) ;
- au MIS 1, probablement à l'optimum de l'Holocène (jusqu'à -9,92 ‰) ;
- aux 3 pics chauds du MIS 5 a, c avec 9,8 ; 9,77 et 9,76 ‰ respectivement.

Note : D'après le résultat du dosage des éléments en traces de Vil-car-1 (§ IV-1-4), le Mg et le Sr ne sont corrélés dans aucune des zones analysées. Il n'y aurait donc eu aucun phénomène de Prior Calcite Precipitation susceptible d'amoindrir l'amplitude d'un de ces appauvrissements en $\delta^{13}\text{C}_c$, d'autant que les périodes de temps considérées sont humides.

Dans un premier temps, nous avons pensé que des valeurs si faibles au MIS 6 par exemple pouvaient être liées à la composante détritique de ce tronçon du spéléothème. La composition de l'argile moderne de Villars est la suivante (Figure V. 1) : $\delta^{13}\text{C}_a = -8,54 (\pm 0,05) \text{ ‰}$ et $\delta^{18}\text{O}_a = -3,92 (\pm 0,08) \text{ ‰}$ vs PDB. En faisant l'hypothèse que la composante argilo-détritique qui a contaminé la calcite du MIS 6 du carottage a une composition similaire à l'argile moderne de la grotte, nous constatons qu'il est peu probable que cette contamination soit la cause d'un tel appauvrissement. En effet :

- les valeurs les plus appauvries (MIS 6) ne sont pas les plus contaminées par les particules détritiques (rapport d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}>60$), il existe d'autres zones aux teneurs en détritique plus élevées et des $\delta^{13}\text{C}_c$ plus enrichis ;
- si des valeurs si négatives résultent d'un mélange entre un pôle calcitique pur et un pôle argileux (qui serait *a priori* le pôle le plus négatif), le $\delta^{13}\text{C}_c$ mesuré pour cette période devrait être une valeur intermédiaire entre les deux. Cependant le $\delta^{13}\text{C}_a$ de l'argile est moins négatif que les valeurs mesurées sur le spéléothème au MIS 6. Si la composition du détritique a, en effet joué un rôle, il était plutôt dans le sens d'un enrichissement que d'un appauvrissement. Nous écartons donc cette hypothèse.

Les appauvrissements en $\delta^{13}\text{C}_c$ observés dans la grotte de Villars au MIS 3 sont attribués à des densifications du couvert végétal liées à des améliorations climatiques. (Genty et al., 2003; 2005). Le fait que les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_c$ soient similaires au cours des périodes chaudes du MIS 1, MIS 5a, MIS 5c et au cours des périodes un peu plus chaudes des glaciations (MIS 6.5 entre 156 et 178 ka et MIS 3 entre 50 et 30 ka (Figure V. 4) est probablement la conséquence d'un effet de seuil de la production du ^{13}C biogénique : c'est-à-dire que comme la température au MIS 1 et au MIS 3 par exemple est différente, la végétation est probablement différente mais en terme de densité du couvert végétal et de production de $\delta^{13}\text{C}$ biogénique, nous pouvons émettre l'hypothèse que ce soit équivalent ou proche. La différence pourrait être compensée par les changements de débit et de température (Figure V. 3 (Dulinski and Rozanski, 1990)) évoqués plus haut au sujet de la faible variabilité du $\delta^{13}\text{C}_c$ de Max 2.

Conclusion sur les gammes de variabilité des échantillons

Nous constatons qu'une même période dans des sites karstiques différents peut être enregistrée par des amplitudes de variation de la composition isotopique différentes. Ceci reflète bien le caractère propre et unique de chaque site karstique. Cette étude nous permet de confirmer ce qui avait été constaté en comparant le $\delta^{13}\text{C}_c$ au MIS 1 et au MIS 3 : le $\delta^{13}\text{C}_c$ des spéléothèmes du sud et du sud-ouest de la France reflète la productivité du CO_2 biogénique dans le sol et cette productivité semble pouvoir être identique pendant les stades interglaciaires et interstades des glaciations, indépendamment des taxons végétaux présents. Il se peut aussi que le sol possède une capacité de stockage du CO_2 biogénique limité qui régit le $\delta^{13}\text{C}_c$ via un effet de seuil. Les variations du $\delta^{18}\text{O}_c$ des concrétions de cette étude ainsi que des autres enregistrements de la grotte de Villars montrent une amplitude de variation qui est faible et donc difficilement interprétable. Cette faible variabilité serait la conséquence des effets opposés des différents gradients influant sur ce proxy. Nous mettons ici en évidence une exception : l'enregistrement de la Terminaison II par une chute de (-5 ‰) dans le carottage Vil-car-1. Selon des études préalables, le $\delta^{18}\text{O}_c$ de la grotte Chauvet est plus sensible aux variations climatiques, probablement à cause de la situation plus continentale du site.

V-2-2 Equilibre isotopique des échantillons

Si nous considérons l'ensemble des tests d'équilibre isotopique effectués le long de lamines et bien que nous disposions de peu de points pour chaque lamine analysée, nous observons que :

- sur le carottage de Vil-car-1, le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ sont corrélés négativement ($R^2 = 0,7$) ou non corrélés; seule la lamine à 47,45 cm/sommet montre une pente positive avec un coefficient de corrélation significatif ($R^2 = 0,8$) indiquant un potentiel fractionnement cinétique selon les critères de Hendy;
- sur Vil14 et Chau-pl3, les lamines testées ne montrent pas de corrélation (R^2 faible) ou une corrélation négative ($R^2=0,9$);
- sur Max2, une légère corrélation peut être mise en évidence sur la lamine à 42,9 cm/base, mais les variations restent faibles et ne montrent pas de tendance à l'enrichissement de l'apex vers les bords.

Nous rappelons que les prélèvements le long de lamines distinctes sont peu nombreux. Ces coefficients de corrélation sont donc peu significatifs et correspondent plutôt à une tendance.

Par ailleurs comme nous l'avons évoqué au cours des résultats, les lamines ne sont pas toujours bien visibles et elles s'affinent sur les bords de la concrétion, ce qui rend difficile un échantillonnage optimal pour ce test. De plus, si ce test est réalisé dans une zone de transition climatique et de forte variation de la composition isotopique, un léger décalage dans l'échantillonnage peut fausser le test. Comme nous l'avons également signalé, ce test défini pour les stalagmites n'est pas transposable aux carottes de plancher, compte tenu de la surface interceptée par l'échantillon par rapport à la superficie recouverte par la concrétion et sur laquelle le dégazage s'effectue au cours de l'écoulement. Le test d'Hendy n'est donc pas pertinent dans le cadre des planchers stalagmitiques et son application est difficile à mettre en œuvre lorsque les lamines sont fines et peu/non visibles. **Ce test fournit donc des indications mais les conclusions sont à traiter avec précaution.**

Une limite essentielle du test d'Hendy est qu'il devient irréalisable en cas d'absence de lamination : afin d'évaluer les conditions de précipitation sur la zone de Vil-car-1 correspondant au dernier interglaciaire, au MIS 5e, entre 63,5 et 47,2 cm/sommet, nous disposons d'un seul test d'Hendy réalisé sur la lamine 47,45 cm/sommet. Nous avons déduit de la corrélation positive entre le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$ ($R^2=0,8$) le long de cette lamine qu'il était possible que l'équilibre n'ait pas été satisfait lors de la précipitation. Un autre test à 63,7 cm/sommet indique une absence de corrélation entre le $\delta^{18}\text{O}_c$ et le $\delta^{13}\text{C}_c$, impliquant qu'un fractionnement cinétique était peu probable selon les critères d'Hendy, mais dans la mesure où cette lamine est située avant la discontinuité d63,5, le contexte peut être différent. La zone située entre 48 et 63 cm/sommet étant constituée uniquement de DCC et ne montrant aucune lamination, ne permettait pas la réalisation de ce test. Il était donc impossible de savoir si l'équilibre avait été respecté ou non. L'analyse du Δ_{47} couplée à l'analyse de la composition isotopique des inclusions fluides a permis de démontrer que la calcite de l'échantillon Vil-car-1, au moins dans la zone où ces 2 types d'analyses ont été pratiqués (entre 50 et 65cm), a précipité hors équilibre isotopique.

L'absence de corrélation significative au niveau de la lamine à 63,7 cm/sommet indiquait qu'un fractionnement cinétique était peu probable. L'analyse du Δ_{47} de la calcite

couplée à l'analyse de la composition isotopique des inclusions fluides tend pourtant à démontrer que la précipitation a eu lieu hors équilibre autour de cette cote (Figure IV. 28). Toutefois, pour ce point précisément, les données d'IF d'une part et de Δ_{47} d'autre part (Tableau IV.6) ne proviennent pas exactement des mêmes côtes (3 cm d'écart) et bien que la composition des IF soit relativement constante, d'autres analyses (IF, Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$) dans cette zone seront nécessaire pour permettre d'évaluer la fiabilité du test d'Hendy.

Conclusion sur la réflexion quant à la précipitation à l'équilibre isotopique des échantillons

Les résultats expérimentaux de ces deux méthodes doivent être confirmés mais s'ils s'avèrent corrects, ils pourront constituer à l'avenir la preuve irréfutable de l'occurrence ou non d'effet cinétique au cours de la précipitation des spéléothèmes, y compris dans les concrétions dénuées de lamination.

Nous rappelons ici qu'il est nécessaire de s'assurer que les concrétions ont précipité à l'équilibre si le but de l'étude isotopique est de quantifier les variations de paléotempératures. Toutefois, si les conditions de dépôt à l'équilibre isotopique ne sont pas prouvées, une étude qualitative peut néanmoins être effectuée et apporter des informations sur le paléoclimat.

A l'heure actuelle, un vecteur de correction de l'effet cinétique expérimental, basé sur des mesures du Δ_{47} , du $\delta^{18}\text{O}_w$ et du $\delta^{18}\text{O}_c$ modernes, permettent de retrouver expérimentalement les paléotempératures de précipitation (Figure IV.28 et § IV-1-7-2). Il serait intéressant de chercher à établir si ce vecteur est identique d'une grotte à l'autre, et s'il n'y a qu'une simple adaptation à la température à faire.

Pour la suite de ce chapitre, nous discuterons les résultats par période de temps.

V-3 Le MIS 3 et la variabilité climatique rapide enregistrée à Villars

Cette discussion est inspirée de la discussion de l'article « A new high resolution MIS 3 record from a SW France speleothem » publié par la revue *Paleogeography, Paleocology, Paleoclimatology* (Annexe AII).

Deux échantillons étudiés dans cette thèse ont une période de croissance recouvrant une partie du MIS 3 : le carottage de plancher Vil-car-1 et la stalagmite Vil14 (Figure V. 4). Le profil en $\delta^{18}\text{O}_c$ de la stalagmite Vil14 montrant une forte variabilité non structurée et dont la faible amplitude de variation reflète la compensation des gradients des différents facteurs évoqués plus haut, ne sera pas traité ici. On notera toutefois que dans les autres concrétions de la même grotte et pour la même période, le $\delta^{18}\text{O}_c$ a également enregistré les événements climatiques rapides mais à travers des amplitudes bien moindres par rapport au $\delta^{13}\text{C}_c$ (un interstade correspondant à un appauvrissement de $\sim -0,8 \text{ ‰}$). Le fait que ce ne soit pas le cas de Vil14 doit être lié à une différence de sensibilité de la réserve de la stalactite nourrice.

V-3-1 Un nouvel enregistrement haute résolution d'une partie du MIS 3 (52-28,9 ka)

Le profil en $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil14 est extrêmement similaire à deux autres stalagmites de la même période Vil 9 et Vil 27 (Figure V.5, (Genty et al., 2003; 2005). Ceci renforce notre confiance dans le modèle d'âge de cette stalagmite. En revanche, la comparaison de l'enregistrement de la stalagmite Vil14 avec celui du carottage Vil-car-1 (Figure V. 4) permet de mettre en évidence que si des structures du profil en $\delta^{13}\text{C}_c$ sont reconnaissables d'un échantillon l'autre, elles sont décalées dans le temps. Ceci s'explique aisément par le fait que nous disposons de seulement 4 dates entre 50 et 30 ka sur le carottage contre 13 dates sur Vil 14 pour le même intervalle de temps, et que ces 4 dates sont moins précises (3,4 ka à 2σ en moyenne) que celles obtenues par MC-ICP-MS sur Vil14 avec une incertitude inférieure au millier d'années. Le taux de croissance du plancher ($\sim 5 \text{ cm}$ entre 50 et 30 ka) est bien inférieur à celui de Vil14 (73 cm entre 50 et 30 ka), la résolution de l'enregistrement sur cette période est donc moindre sur Vil-car-1. Par conséquent, nous discuterons les chronologies et morphologies des enregistrements principalement en nous basant sur Vil14, et transposerons nos observations sur Vil-car-1 lorsque cela est possible. Par comparaison avec les enregistrements en $\delta^{18}\text{O}$ de la glace du Groenland, les auteurs des études sur Vil9 et Vil27 ont identifiés les interstades de Dansgaard-Oeschger (DO) dans leurs enregistrements en $\delta^{13}\text{C}_c$. Nous comparons ici, l'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil14 avec l'enregistrement en $\delta^{18}\text{O}$ de la glace à NorthGRIP (Groenland) en fonction de sa chronologie la plus récente basée sur un comptage de lamines jusqu'à 60 ka (GICC05 NorthGRIP time scale (NGRIPmembers, 2004; Svensson et al., 2008)), avec les autres enregistrements des stalagmites de Villars préalablement publiés (Figure V.5).

Ceci nous permet d'attribuer chaque structure majeure du profil de $\delta^{13}\text{C}_c$ à un événement climatique connu:

- les deux épisodes entre 52 – 49,8 ka et 47,8 – 44,2 ka qui constituent les deux principales incursions vers des valeurs $\delta^{13}\text{C}_c$ faibles, peuvent être corrélés aux interstades des DO14 et DO12 respectivement. Ceci implique que le court pic négatif entre 49,8 et 49 ka est probablement l'interstade 13;

- les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ plus légères de l'intervalle à forte variabilité entre 44,1 et 41,8 ka semble coïncider avec l'interstade 11 de NorthGRIP, leurs optimum étant tous les deux à 43 ka. Une autre possibilité est que cet intervalle corresponde à la fois à l'interstade 11 et 10. Cet intervalle est également peu clair dans les autres stalagmites étudiées de la grotte de Villars;
- la dernière partie de l'enregistrement de Vil14 recouvre les interstades 9 à 6, mais la résolution temporelle est trop basse pour que l'on puisse effectuer une comparaison plus détaillée.

V-3-2 Les interstades 14 à 11 de Vil14

La structure en $\delta^{13}\text{C}_c$ la plus proéminente dans l'enregistrement de Vil14 est l'interstade du DO12 (Figure V.5). Selon nos données, le réchauffement abrupt ($1,1 \pm 0,2\%$ /siècle) correspondant à cet événement a débuté vers $\sim 47,8 \pm 0,6$ ka ce qui est cohérent avec les enregistrements en $\delta^{18}\text{O}_c$ des stalagmites SPA49 et SPA126 étudiées dans les Alpes autrichiennes (grotte de Klee gruben, $47,48^\circ\text{N}$; $11,67^\circ\text{E}$, 2165 masl, (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006)) et également avec les enregistrements de la grotte d'Hulu en Chine ($32,30^\circ\text{N}$, $119,10^\circ\text{E}$, (Wang et al., 2001)). Ceci est également cohérent avec l'enregistrement de NorthGRIP en fonction du modèle d'âge GICC05, dans lequel la transition est observée $\sim 46,9 \pm 1,9$ ka (NGRIPmembers, 2004; Svensson et al., 2008). Il est difficile d'évaluer la durée de cette transition tant elle est rapide et compte tenu de nos barres d'erreur. Selon nos données U-Th, elle aurait duré moins d'un millier d'années, impliquant une réponse rapide de la végétation et de l'activité microbienne à l'amélioration climatique.

Après la transition stade/ interstade, le $\delta^{13}\text{C}_c$ montre de petites variations (entre -10,2 à -8,8 ‰) pendant $\sim 3,4 \pm 1,2$ ka jusqu'à un refroidissement abrupt $44,2 \pm 0,7$ ka coïncidant avec la discontinuité pétrographique, D20,2 (Figures IV.33 et IV.35). Afin d'expliquer le caractère abrupt de la fin de cet événement (enrichissement de +2,5 ‰/100ans), deux hypothèses peuvent être émises: 1) la croissance a cessé à cause d'un changement d'itinéraire de l'eau dans le réseau de microfissures, par exemple à cause d'une obstruction dans le réseau, ou 2) les conditions climatiques étaient telles que le seuil de disponibilité en eau et en CO_2 nécessaire à la croissance des spéléothèmes n'étaient plus atteint. Il est important de noter qu'à la fin de l'interstade 12, les stalagmites Vil9 et Vil27 montrent également une discontinuité pétrographique du même type et une augmentation abrupte du $\delta^{13}\text{C}_c$ (Figure V.5). Sur Vil-car-1, l'incursion négative qui correspondrait à cet événement s'achève également par un enrichissement très rapide (+3 ‰ entre 7,05 et 6,9 cm/sommet) mais on ne discerne pas de discontinuité dans cette zone déjà très détritique du spéléothème. Par conséquent, il est davantage probable que la discontinuité D20,2 de Vil 14 (ainsi que pour Vil9 et Vil27) soit due à une dégradation climatique. Le $\delta^{13}\text{C}_c$ n'augmente pas avant la discontinuité, ce qui aurait témoigné d'un amoindrissement de la végétation et de l'activité microbienne du sol lié à une détérioration progressive du climat, comme cela avait été montré pour Vil9 autour du H6 (appelé "the Villars cold phase")(Genty et al., 2003) : cette détérioration à la fin de l'interstade 12 a donc été très rapide.

Les reconstructions à partir des pollens sont le seul moyen d'obtenir des estimations de paléotempératures continentales dans la région. Nous avons donc comparé nos données avec celles du lac du Bouchet (~ 300 km à l'Est de Villars, $44,54^\circ\text{N}$, $3,47^\circ\text{E}$; 1200 masl). Bien que la chronologie de cet enregistrement soit peu contrainte (ceci explique certains décalages entre les événements lorsque l'on compare les profils), ce site est le plus proche de Villars

sur lequel des reconstructions climatiques basées sur les pollens ont été réalisées (Beaulieu, 1991). Le refroidissement observé à la fin du GI 12 dans cet enregistrement est une chute de $\sim -5^{\circ}\text{C}$ de la température moyenne annuelle (Figure V.6). Cet événement coïnciderait avec le refroidissement de $\sim -8 \pm 2^{\circ}\text{C}$ observé dans les SST d'hiver dans la carotte marine MD04-2845, dans le Golfe de Gascogne (45°N , 5°W , (Sánchez Goñi et al., 2008)) ainsi qu'avec celui enregistré dans la carotte marine M23414 ($53,54^{\circ}\text{N}$, $20,28^{\circ}\text{W}$ (Kandiano et al., 2004), Figure V.6) dans l'Atlantique Nord où les SST à cette période diminuent en deux étapes : une chute rapide de 4°C suivie d'une diminution de la même amplitude mais plus progressive. Les pourcentages de forêt Atlantique de la carotte MD04-2845, dans le golfe Gascogne diminue de moitié à cette période ((Sánchez Goñi et al., 2008), Figure V.6). Par ailleurs, les reconstructions de pluviométrie basées sur les assemblages de pollens du lac du Bouchet ne montrent pas de diminution spectaculaire ($<100\text{ mm}$) au niveau de cette transition, mais il se peut que ce soit lié à la faible résolution temporelle de cet enregistrement (Beaulieu, 1991). Par conséquent, il semble que la fin de l'interstade 12 soit surtout associée à une baisse de température de l'air : un épisode court mais très froid pourrait avoir eu lieu à $44,2 \pm 0,7\text{ ka}$, réduisant significativement la végétation et l'activité microbienne dans le sol au-dessus de la grotte et conduisant éventuellement à un épisode court de permafrost, empêchant l'eau de parvenir jusqu'à la grotte.

L'identification de l'interstade 13 est moins évidente à cause de sa courte durée inférieure au millénaire ($49,8$ à 49 ka) et à la résolution de nos données. Toutefois, le déroulement de l'interstade 13 est en phase avec son analogue à la grotte d'Hulu ainsi qu'avec celui de l'enregistrement de Vil9 (Figure V.6). Seule la partie finale de l'interstade 14 a été enregistrée dans la stalagmite Vil14 (Figure V.5). Toutefois, la preuve d'une augmentation significative de pluviométrie (taux de croissance élevé) et d'une vie développée dans le sol au-dessus de la grotte (valeur faible de $\delta^{13}\text{C}_c$ de $-10,1$ à $-8,15\text{ ‰}$) est visible pendant cet interstade (Figure IV.33).

Il est frappant de constater que ces trois interstades (14, 13 et 12) s'achèvent de façon similaire: abrupte et manifestement avec une courte cessation de croissance marquée par une discontinuité pétrographique (Figure IV.35), ceci pouvant être lié à une rapide détérioration climatique, comme détaillée plus haut pour la fin de l'interstade 12 (Figure V.5).

De $44,1$ à $41,8\text{ ka}$, le $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil14 est fortement variable et comporte une période de taux de croissance relativement élevé qui peut être reliée à l'interstade 11 (Figure V.5). Une intensification de la végétation a apparemment eu lieu mais cela aurait été moins intense comparativement à ce qui s'est passé aux interstades 14, 13 et 12 puisque la valeur minimum obtenue dans le $\delta^{13}\text{C}$ pendant cette période est $-8,63\text{ ‰}$. Cet événement était probablement moins chaud que les précédents. Ceci est confirmé par la faible augmentation du pourcentage de pollens de forêt Atlantique dans la carotte MD04-2845 et est cohérent avec les reconstructions des SST et de températures basées sur les assemblages polliniques (Figure V.6) (Allen et al., 1999; Beaulieu, 1991; Kandiano et al., 2004; Sánchez Goñi et al., 2008). A la suite de l'interstade 12 dont l'épisode d'amélioration serait légèrement plutôt que dans Vil14 selon la chronologie du lac, les paléotempératures du mois le plus froid (MTCO) au Lago Grande di Monticchio ($40^{\circ}56'\text{N}$, $15^{\circ}35'\text{E}$, 656 masl) indiquent une période de forte variabilité ($4 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$) (Allen et al., 1999).

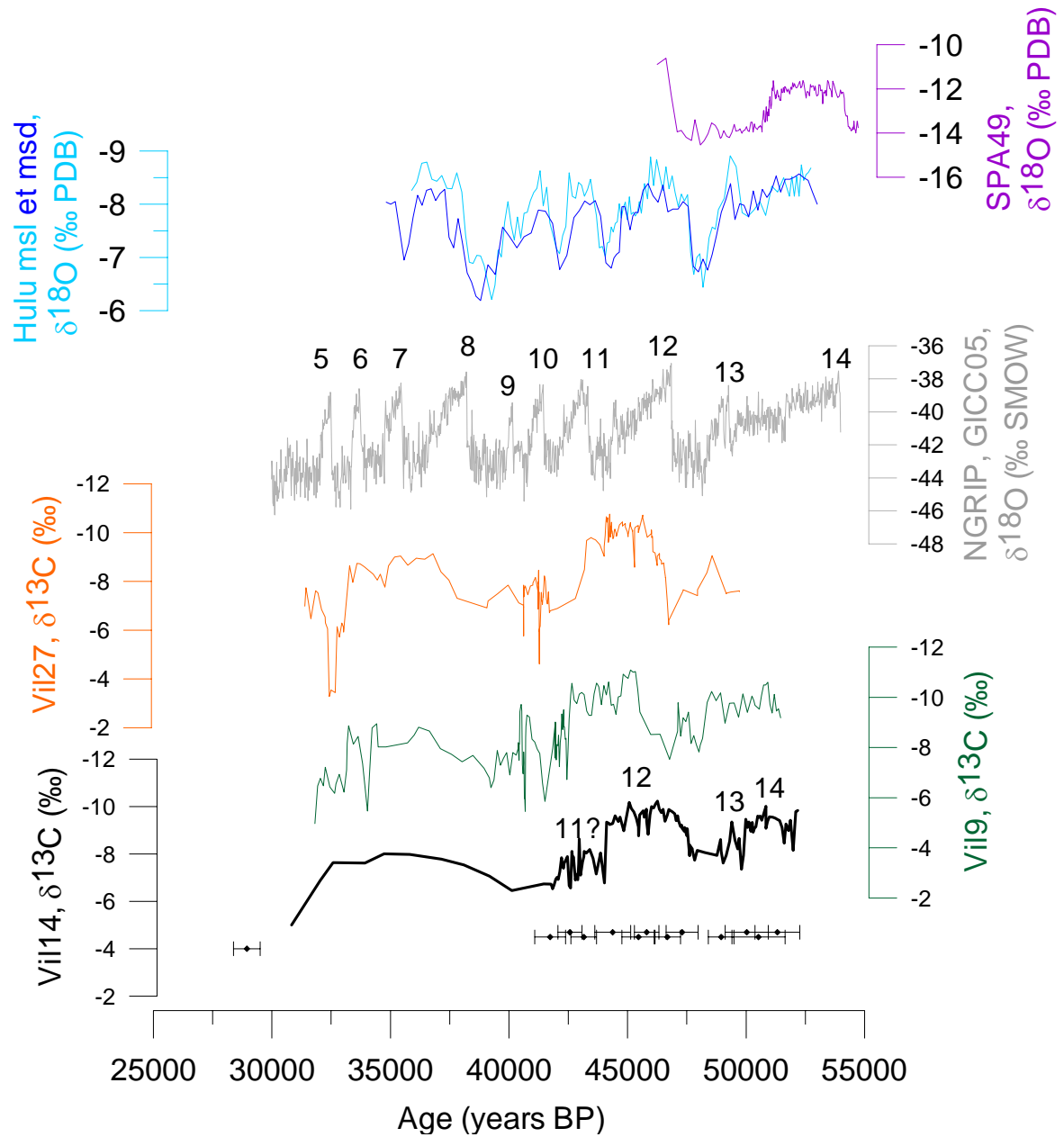


Figure V. 5 Comparaison de l'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}$ de Vil14 (cette étude) avec ceux de Vil9, Vil27 (Genty et al., 2003; 2005) et les enregistrements de NorthGRIP (Svensson et al., 2008), et des grottes Hulu/Sanbao (Wang et al., 2001) et Klee gruben (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006). Les interstades sont indiqués.

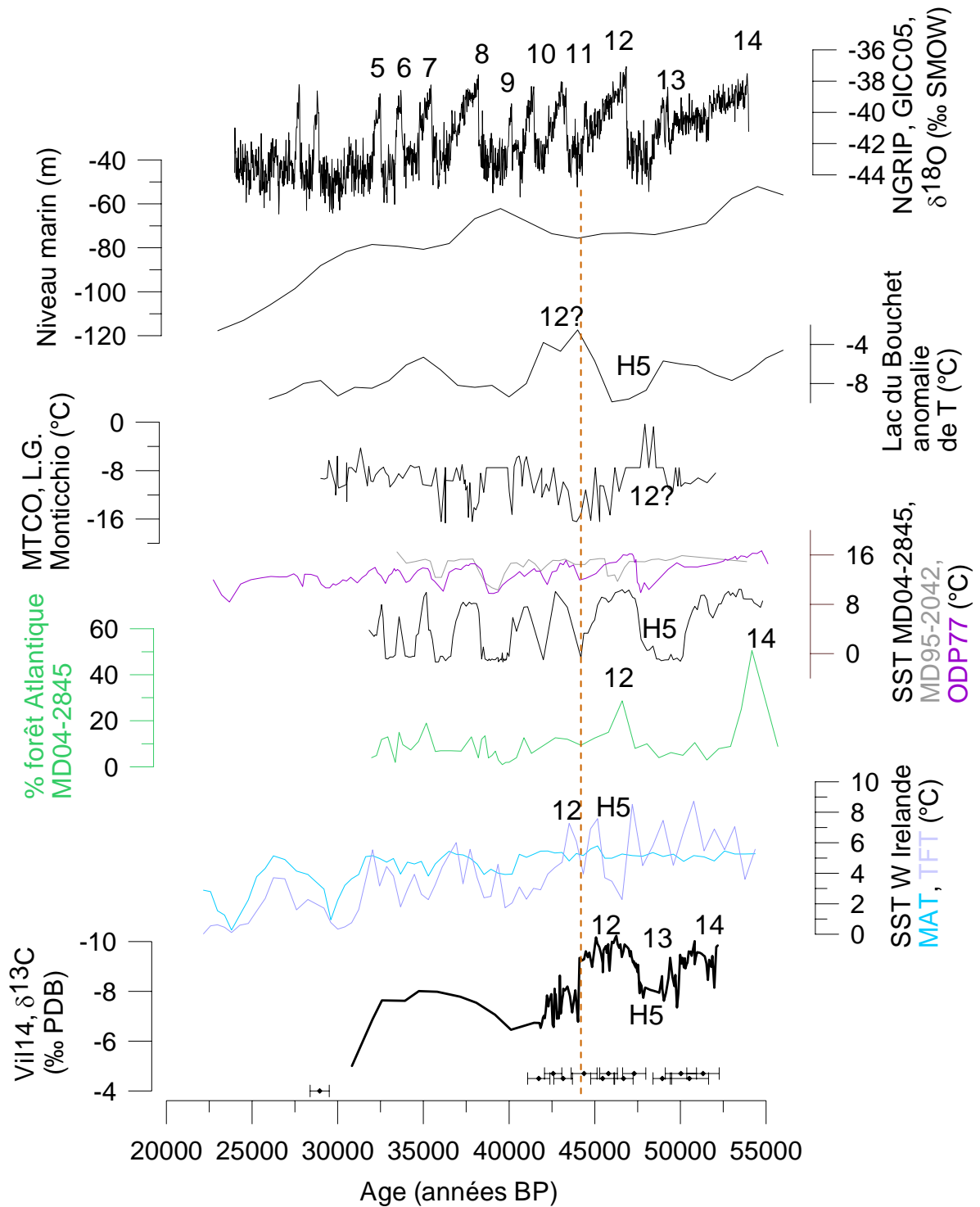


Figure V. 6 Comparaison du $\delta^{13}\text{C}$ de Vil14 avec les SST d'hiver (TFT et MAT) de la M23414 (Kandiano et al., 2004), le pourcentage de pollens de forêt Atlantique et SST d'hiver (MAT) de la MD04-2845 (Sánchez Goñi et al., 2008), SST selon les analyses des alcénones des carottes MD95-2042 (Sánchez Goñi et al., 2000a) et ODP977 (Martrat et al., 2004), , anomalie de température au lac du Bouchet (MAT) (Beaulieu, 1991), MTCO au Lago grande di Monticchio (Allen et al., 1999), $\delta^{18}\text{O}$ de NorthGRIP (Svensson et al., 2008), et l'évolution du niveau marin (Waelbroeck et al., 2002). Les interstades ainsi que le H5 sont indiqués. Les pointillés maron matérialisent la discontinuité d20.2.

V-3-4 Les périodes froides de Vill4

Deux périodes froides sont détectées dans l'enregistrement de Vill4: la première est bien contrainte entre les interstades 13 et 12, la seconde débute après l'interstade 11. Superposée à ces oscillations, une tendance globale au refroidissement apparaît de l'optimum de l'interstade 12 à la fin de la croissance de la concrétion vers 30 ka (Figure V.5 et V.6).

La première période froide (49,2-47,8 ka, Figures IV.35 et V.5) est caractérisée par un $\delta^{13}\text{C}_c$ relativement élevé ($\sim 8\text{‰}$) et deux discontinuités à 45,5 et 51 cm/sommet. Nous en déduisons que le climat était plus froid et éventuellement plus sec mais ceci n'apparaît pas clairement dans la courbe de croissance compte tenu de la résolution de nos données U-Th. La présence de discontinuités pétrographiques dans cette section de la stalagmite indiquerait que la croissance n'était pas continue et aurait été perturbée par des changements dans l'infiltration et/ou la production de CO_2 dans le sol. Le climat peut avoir été suffisamment sec pour arrêter la formation de spéléothèmes ou le développement d'un permafrost au-dessus de la grotte pendant une courte durée pourrait avoir empêché l'infiltration de l'eau. Vil 9 et Vil 27 montrent également une période de $\delta^{13}\text{C}_c$ élevé avant l'interstade 12 et cette détérioration est également visible dans l'enregistrement de Vil-car-1 entre 11,3 et 10,95 cm/sommet mais la résolution temporelle est bien inférieure. Les reconstructions de températures au lac du Bouchet montre que pendant cette période, la température moyenne annuelle était autour de $\sim -2^\circ\text{C}$ ($\sim -9^\circ\text{C}$ par rapport à l'actuel) sur ce site (Beaulieu, 1991), environ -2°C également aux Echets ($\sim 400\text{ km}$ à l'Est de Villars $45,48^\circ\text{N}$, $4,55^\circ\text{E}$, 267 masl (Guiot, 1990)) (Figure V.5). En conséquence de la rareté de ces reconstructions de températures ainsi que les incertitudes qui leur sont associées, il est difficile d'extrapoler ces données afin de contraindre les températures dans le sud-ouest de la France à cette époque. Selon les pollens de la carotte marine MD04-2845, la végétation de la région était steppique à cette époque ce qui témoigne d'un climat froid et sec (Sánchez Goñi et al., 2008). La température moyenne annuelle étant de $12,1^\circ\text{C}$ à Villars avec une amplitude de variation saisonnière de $\sim 12^\circ\text{C}$, le site était probablement à des températures annuelles proches du point de gel entre $\sim 49,2$ et $\sim 47,8\text{ ka}$: les gels saisonniers devaient être réguliers et des épisodes de permafrost peuvent avoir eu lieu (Texier, 1996; Van Vliet-Lanoë, 2000). En Europe plus continentale, cette détérioration climatique a été enregistrée dans deux stalagmites de la grotte de Klee gruben, par une diminution du taux de croissance entre $\sim 51,5\text{ ka}$ et $\sim 47,8\text{ ka}$ combinée à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_c$ faibles, le $\delta^{18}\text{O}_c$ étant positivement corrélé à la température dans cette grotte (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006). En mer, les reconstructions des SST d'hiver dans le Golfe de Gascogne obtenues à partir des assemblages de foraminifères, indiquent des valeurs autour $-0,5$ à $1,5 \pm 0,7^\circ\text{C}$, ce qui est probablement lié aux fontes d'icebergs, d'autant que ces faibles SST sont corrélées avec des proportions importantes d'IRD et *Neogloboquadrina pachyderma* (s) ((Sánchez Goñi et al., 2008), Figure V.6). Pendant cette période, les enregistrements des carottes marines MD95-2042 et MD99-2331, sur la marge ibérique montre des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{planctonique}}$ et des pourcentages de *Neogloboquadrina pachyderma* (s) élevés (Sánchez-Goñi et al., 2008; Sánchez Goñi et al., 2000a). Ces caractéristiques sont synchrones de dépôt d'IRD dans ces échantillons. En mer d'Alboran, les reconstructions des SST basées sur les analyses des alcénones de la carotte marine MD95-2043 indiquent un refroidissement d'au moins 4°C (Cacho et al., 1999) (soit un refroidissement un peu moins important que celui enregistré dans la MD95-2042 : 5 à 6°C), synchrone d'une forte abondance de *Neogloboquadrina pachyderma* (s) et de pollens steppiques (Sánchez Goñi et al., 2002). Cette période de climat froid et sec peut être corrélée avec l'événement de Heinrich 5 en Atlantique Nord (Bond et al., 1992).

Comme cela a déjà été observé dans les stalagmites Vil9 et Vil27, Vil14 montre une tendance globale vers des $\delta^{13}\text{C}_c$ plus élevés à partir de 46,3 ka (Figure V.5). Ceci nous amène à conclure que les alternances stade/interstade sont incluses dans une tendance globale au refroidissement de l'optimum du DO12 à la cessation de croissance du spéléotème (Figure V.5). Cette chute de la température est également visible dans les estimations obtenues à partir des pollens du lac du Bouchet (Beaulieu, 1991), indiquant une chute de 8°C entre les températures maximales du DO12 et 30 ka (Figure V.5). Les estimations de températures obtenues grâce aux assemblages de foraminifères à l'Ouest de l'Irlande, indiquent également cette tendance au refroidissement globale avec entre autre une chute rapide des températures d'hiver de 7°C vers 30 ka (Kandiano et al., 2004) (Figure V.5).

Ainsi, le taux de croissance de trois stalagmites diminue abruptement après ~ 41 ka (Figure V.5) ; on constate qualitativement que c'est également le cas sur Vil-car-1, sur l'enregistrement duquel la large incursion négative entre 6 et 5,35 cm/sommet recouvre probablement plusieurs interstades correspondant à une amélioration climatique modérée et s'achève par un enrichissement de +2 ‰. Par ailleurs à 6,5 cm/sommet, la pétrographie de Vil-car-1 passe d'une calcite poreuse à de la DCC ; nous rappelons que la précipitation de ce type de calcite à l'heure actuelle est observée à partir de l'eau d'hiver, en conditions froides et humides. Cette dégradation débutant vers 41ka est probablement en relation avec le Heinrich 4, repéré dans l'Atlantique Nord à cette même période. De plus, la forme conique du sommet de la stalagmite Vil14 (Figure IV. 30) indique une diminution du débit de la stalactite nourrice, liée à une diminution de disponibilité d'eau liquide. Tout ceci amène à conclure que l'activité biogénique et la disponibilité de l'eau sont de plus en plus réduites indiquant une détérioration progressive du climat vers les conditions pléniglaciaires. Il est intéressant de noter que les trois stalagmites de Villars ont cessé de croître au même moment vers 30 ka (Figure V.5). Ceci est synchrone d'une chute significative du niveau de la mer (Waelbroeck et al., 2002) et coïncide avec une chute des SST d'hiver de ~5°C au large de l'Irlande (Kandiano et al., 2004), Figure V.6). Il semble que les conditions climatiques aient franchi un seuil vers les conditions pléniglaciaires autour de 30 ka et ce qui coïncide avec le début de la débâcle d'icebergs du Heinrich 3.

V-3-5 Conclusion sur le MIS 3

La stalagmite Vil14 fournit un nouvel enregistrement de la composition isotopique pour une période clé du MIS 3 (52 - 29 ka). Ces nouveaux résultats complètent et confirment les enregistrements en $\delta^{13}\text{C}_c$ déjà publiés de deux autres stalagmites de la grotte de Villars, renforçant notre confiance dans la solidité de ce signal. Dans cette étude, il nous a été possible d'optimiser la chronologie de l'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$ de la grotte en employant la technique MC-ICP-MS pour réaliser nos datations U-Th sur Vil14, permettant d'obtenir une meilleure résolution et des datations plus précises pour notre modèle d'âge.

Les événements climatiques de cette période enregistrés dans les profils des carottes de glaces du Groenland et de sédiments de l'Atlantique Nord sont identifiés dans le profil en $\delta^{13}\text{C}_c$ et/ou marqués dans la pétrographie de l'échantillon. Les interstades 14, 13, 12 (et dans une moindre mesure, l'interstade 11) ainsi que le H5 y apparaissent nettement. Nous en déduisons que l'activité biologique du sol pendant **les interstades des DO14, 13 et 12 était bien développée au-dessus de la grotte de Villars suggérant des conditions climatiques relativement chaudes et humides**. Ceci est cohérent avec les données marines et lacustres

voisines (Beaulieu, 1991; Combourieu-Nebout et al., 2002; Genty et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). **Les trois interstades des DO14, DO13, DO12 sont bien visibles dans ces archives paléoclimatiques indiquant que ces épisodes chauds étaient particulièrement prononcés dans la région.** Pour les interstades 12 et 14, ceci confirme les résultats des pourcentages de pollens de forêt Atlantique de la carotte marine voisine MD04-2845 (Sánchez Goñi et al., 2008). Une des caractéristiques majeures mise en évidence dans cette étude est la rapidité avec laquelle s'achèvent ces événements chauds au niveau d'une discontinuité pétrographique marquée par un liserai argileux. Ces dernières pourraient être la conséquence **d'un refroidissement rapide associé à un court épisode de permafrost.** Dans l'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$, le DO11 apparaît très instable et l'interstade correspondant semble plus froid que les précédents interstades. A partir de $\sim 41,7 \pm 0,7$ ka, le taux de croissance de Vil 14 diminue significativement et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ sont relativement élevées comme préalablement observé sur Vil9 et Vil27. Par ailleurs la forme conique du sommet de la stalagmite indique une détérioration climatique conduisant à une diminution de l'eau d'infiltration et du CO_2 biogénique dans le sol. **Enfin la cessation de croissance synchrone des trois stalagmites indique que le seuil climatique en-dessous duquel la croissance des stalagmites cesse, a été franchi autour de 30 ka.** La précipitation de calcite se poursuit sur le plancher Vil-car-1 mais la détérioration des conditions y est enregistrée par un changement de pétrographie. Ces résultats permettent une meilleure caractérisation du contexte paléoclimatique du sud-ouest de la France pendant cette partie du MIS 3.

De fortes ressemblances de forme, d'amplitude et de valeurs absolues du $\delta^{13}\text{C}_c$ de cet enregistrement avec celui du carottage de plancher Vil-car-1 permettent de confirmer nos observations sur une concrétion différente d'une stalagmite et de voir 1) que les variations rapides peuvent être enregistrées dans les planchers qui sont d'ordinaire considérés comme ayant des taux de croissance trop lent pour les événements millénaires ; ici, nous avons vu que la plupart des événements visibles sur Vil 14 apparaissent également sur Vil-car-1, bien qu'à un niveau de détail moindre et que la chronologie soit peu précise, 2) ceci nous permet également de **vérifier le comportement des compositions isotopiques des planchers par rapport aux stalagmites sur les périodes de recouvrement.** Nous mettons ici en évidence que les $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil 14 et Vil-car-1 montrent une variabilité de faible amplitude et ne s'organisant pas en structures attribuables à des événements climatiques. Le pic de $\delta^{18}\text{O}_c$ du dernier interglaciaire n'est donc pas un artefact lié au fait que l'enregistrement provienne d'un plancher mais est probablement lié à un événement climatique propre à cette période.

V-4 Le dernier interglaciaire/ le stade 5

Les échantillons Max2, Vil-car-1, et Chau-pl3 ont enregistré tout ou partie du MIS 5. La transition MIS 6/MIS 5e n'apparaît clairement que dans l'enregistrement du plancher stalagmitique de la grotte de Villars. Dans le chapitre IV, nous avons établi une première correspondance entre les variations isotopiques de la calcite de ces échantillons et les stades et événements climatiques connus en nous basant principalement sur les datations U-Th. La comparaison des profils obtenus au cours de cette étude entre eux et avec d'autres enregistrements de la même région et pour le même intervalle de temps, nous permet de rentrer plus en détails dans cette correspondance.

V-4-1 Du pléniglaciaire du MIS 6 au dernier interglaciaire

V-4-1-1 Identification détaillée des événements climatiques de la fin du MIS 6 au MIS 5e dans les variations isotopiques de nos échantillons

Selon le modèle d'âge, Vil-car-1 aurait repris sa croissance après la discontinuité d63,5 correspondant au pléniglaciaire, vers 148 ± 5 ka et Max 2 aurait débuté sa croissance vers 140 ± 4 ka, c'est-à-dire en même temps. Par ailleurs, la concentration en Mg de Vil-car-1 double juste après la discontinuité. Ceci témoigne d'un phénomène de flush indiquant une reprise de l'écoulement après une période longue de stagnation de l'eau dans l'épikarst (soit à cause de la sécheresse, soit à cause d'un permafrost en surface). Les conditions climatiques de la région ont donc connu une amélioration sensible à cette époque.

Selon les comparaisons réalisées dans la Figure V. 7, on observe que la partie de Max2 située entre 0 et 32,7 cm/base, a poussé entre $\sim 140 \pm 4,1$ et $127,5 \pm 2,2$ ka d'après le modèle d'âge. Etant donné les incertitudes des datations U-Th, on pourrait se demander si cette incursion négative en $\delta^{13}\text{C}_c$ et $\delta^{18}\text{O}_c$ correspond à l'optimum du dernier interglaciaire, comme enregistré dans la stalagmite CC5 (Drysdale et al., 2005) et dont la forme est ressemblante. Il semble néanmoins plus cohérent que cet épisode soit relié à l'oscillation stadiaire Zeifen/interstadaire post-Zeifen, au cours de la transition MIS 6/MIS 5e. Dans ce cas, l'incursion vers des valeurs plus enrichies de Max2 autour de 127,5 ka en $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ correspondrait au refroidissement du stadaire post-Zeifen (Kattegat), marqué par une forte augmentation de *Neogloboquadrina pachyderma* (s) dans le Golfe de Gascogne (Sánchez Goñi et al., 2008). Ceci serait en accord avec la réduction de pollen d'arbres entre 128,15 et 127,90 ka au Lago Grande di Monticchio (Brauer et al., 2007). La morphologie de cette oscillation dans l'enregistrement de Max2 est similaire à celle qui est observée dans celui de Vil-car-1 (Zeifen entre ~ 138 et $\sim 128,9$ ka et valeurs les plus enrichies du post-Zeifen à $128,9 \pm 6,0$ ka) en $\delta^{13}\text{C}_c$ et leurs amplitudes sont similaires (3,1 pour Max2, 2,4 ‰ pour Vil-car-1. En revanche, si l'oscillation est également visible dans l'enregistrement en isotopes de l'oxygène de Max2, son amplitude est bien moindre qu'à Villars. Etant donné les incertitudes sur les deux modèles âges, il est difficile de savoir si la première large incursion négative de Max2 (entre 139,9 et 130,7 ka, de 0 à 6,1 cm/base) est à relier au premier réchauffement de Vil-car-1 (entre 145,4 et 135,8 ka, 62,85 à 60,15 cm/sommet), ou si elle est devrait être « collée » à la seconde

oscillation et faire également bien partie du Zeifen. Le résultat de la dernière série de datation, nous permettra de trancher sur ce sujet.

Par ailleurs, les valeurs observées sur la stalagmite Max2 au cours du Zeifen et du dernier interglaciaire sont similaires, ce qui n'est pas le cas dans l'enregistrement du carottage. Comme nous l'avons vu plus haut en comparant les enregistrements des interstades du MIS 3 et de l'Holocène, ceci peut-être la cause d'une saturation du sol en CO₂ biogénique et lié à la variation conjuguée de la température et du débit au cours de la TII. Dans la mesure où les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du Zeifen à Villars sont inférieures à celle du dernier interglaciaire, alors qu'elles sont équivalentes à Maxange, ceci pourrait impliquer que le sol au-dessus de Maxange est plus rapidement saturé en CO₂ biogénique et donc possiblement moins épais qu'à Villars ; mais aujourd'hui l'épaisseur de sol est restreinte pour ces deux sites. De part la proximité des deux grottes, une différence de végétation ou de sol peut difficilement avoir été le principal facteur de ce phénomène. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'il existe une forte différence entre les deux sites dans les propriétés de l'épikarst en terme de temps de transit, d'épaisseur de l'épikarst (moins d'une dizaine de mètres au dessus de Max2 contre une trentaine pour Vil-car-1), de capacité de stockage et de mélange, par exemple. Toutefois, ces hypothèses seront impossibles à tester, car le système hydrologique de la grotte de Maxange est aujourd'hui totalement différent puisque les concrétions de types excentriques ont remplacé les concrétions massives comme Max2. Par ailleurs, comme nous l'avons abordé dans les résultats, la chronologie de cet échantillon a besoin d'être améliorée : une autre hypothèse pour expliquer la faible variabilité des compositions isotopiques de Max2 serait que la stalagmite n'ait en fait poussé uniquement que pendant le dernier interglaciaire.

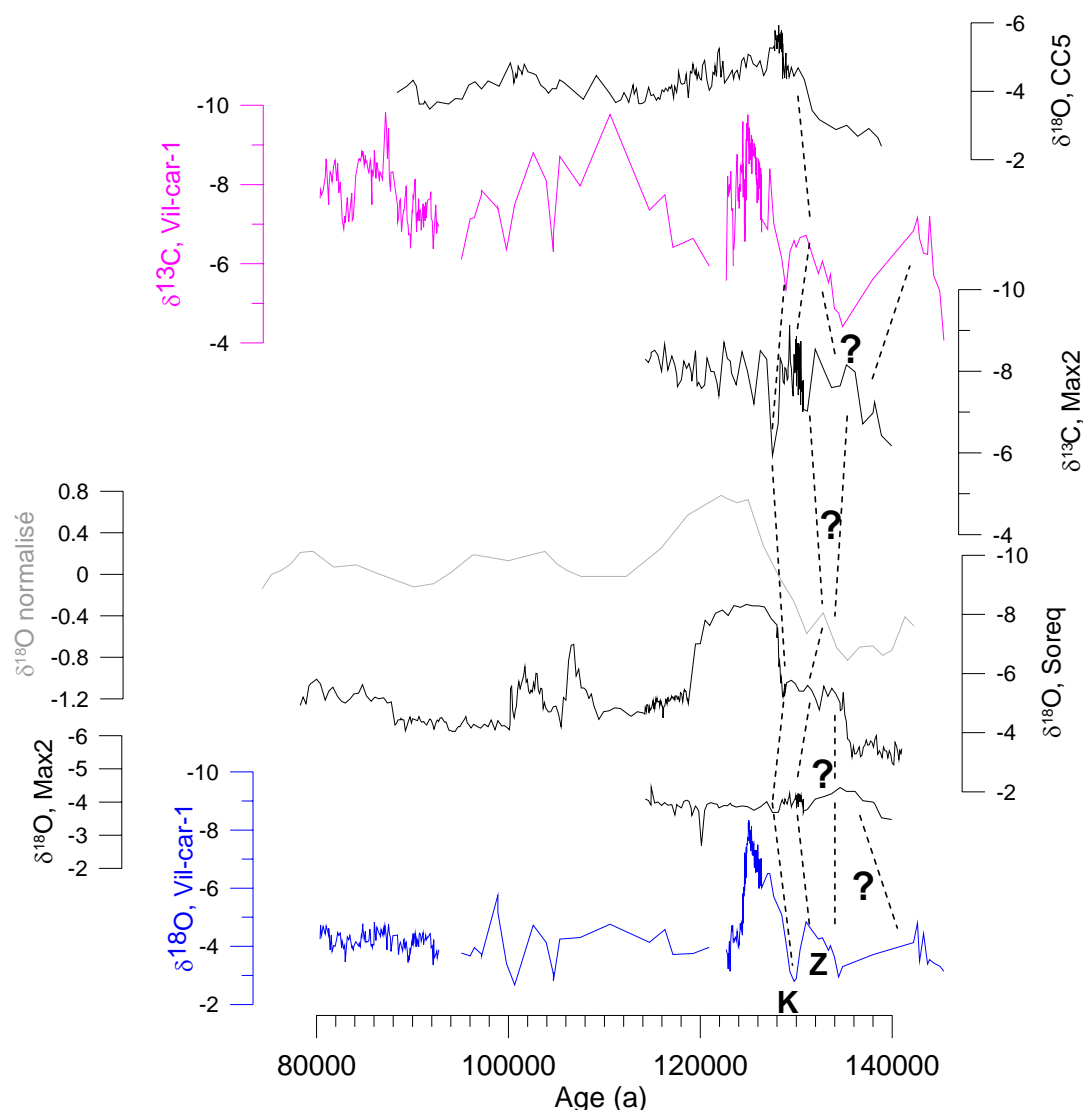


Figure V. 7 Comparaison des enregistrements de Max2 et Vil-car-1 autour de la Terminaison II avec celui de la stalagmite italienne CC5 (Drysdale et al., 2005), l'enregistrement composite de la grotte de Soreq en Israël (Bar-Matthews et al., 1999) et SPECMAP (Martinson et al., 1987). Les traits pointillés matérialisent les propositions de corrélation entre les événements remarquables. Z : Zeifen, K : Kattégat (instadiaire post-Zeifen)

La déglaciation est bien visible dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ du carottage Vil-car-1. Le réchauffement, se serait déroulé en deux étapes : de 134,4 à 131 puis 129,8 à 125 ka d'après le modèle d'âge.

V-4-1-2 La déglaciation enregistrée par Vil-car-1

Le comportement du $\delta^{13}\text{C}_c$ montre bien la déglaciation en deux étapes. L'optimum du Zeifen enregistré par le $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil-car-1 coïncide avec une augmentation des concentrations en Na, K, Al, et Zn ainsi qu'un pic d'intensité de la luminescence (Figures IV.21 et IV.23). L'aluminium et le zinc seraient portés par la matière organique ou détritique (Borsato et al., 2007; Kaufman et al., 1998). Le potassium pourrait venir de la dégradation des feldspaths et micas et se trouver également concentré dans la phase détritique. Toutefois, le rapport

d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) élevé n'indique pas de contamination argileuse particulièrement importante à cet endroit. En revanche, un pic d'intensité de la luminescence pourrait attester d'une concentration en MO plus forte. La concentration en Na étant indépendante de la concentration de cet élément dans l'eau de percolation (Huang and Fairchild, 2001) mais positivement corrélée au taux de croissance (Treble et al., 2003), nous pouvons émettre l'hypothèse que ces pics en élément traces soient la conséquence d'une augmentation de pluviométrie au Zeifen, ayant entraîné de la matière organique dans la cavité (flush).

On observe bien une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_c$ correspondant à une dégradation partielle du couvert végétal entre 131 et 129,8 ka (Tableau V. 1), mais contrairement à ce que montre le $\delta^{18}\text{O}_c$, le $\delta^{13}\text{C}_c$ ne retourne pas complètement aux valeurs les plus enrichies de la période froide. Ceci est nécessairement lié aux proxies et à ce qu'ils représentent : le $\delta^{18}\text{O}$ résulte d'une somme complexe de facteurs, le $\delta^{13}\text{C}_c$ reflète principalement l'intensité de l'activité bio-pédologique. Le refroidissement étant très court, 250 ans selon l'enregistrement de Monticchio (Brauer et al., 2007), la végétation et le sol n'ont probablement pas le temps de se dégrader intégralement. Ceci suggère par ailleurs que le $\delta^{18}\text{O}_c$ reflète des paramètres dont la réponse est plus rapide (Tableau V. 1).

| | sortie pléniglaciaire | | optimum Zeifen | | repise du réchauffement | | optimum Interglaciaire | |
|-------------------------|-----------------------|--------|----------------|--------|-------------------------|--------|------------------------|--------|
| | age (ka) | valeur | age (ka) | valeur | age (ka) | valeur | age (ka) | valeur |
| $\delta^{18}\text{O}_c$ | 134,4 | -2,9 | 131,0 | -4,8 | 129,3 | -2,8 | 125,06 | -8,3 |
| $\delta^{13}\text{C}_c$ | 134,8 | -4,4 | 131,0 | -6,7 | 128,9 | -5,3 | 124,95 | -9,8 |

Tableau V. 1 Ages et valeurs des points clés de l'enregistrement de Vil-car-1 de la transition MIS 6/MIS 5e

La reprise de la déglaciation enregistrée par le $\delta^{18}\text{O}_c$ précède d'ailleurs celle du $\delta^{13}\text{C}_c$ de 400 ans selon le modèle d'âge, mais celui-ci n'est pas suffisamment précis pour une étude si détaillée ; il serait intéressant d'étudier ce léger décalage dans une stalagmite datée avec précision afin de pouvoir quantifier ce léger retard du $\delta^{13}\text{C}_c$ sur le $\delta^{18}\text{O}_c$ également mis en évidence dans d'autres études (Couchoud, 2006), mais comme nous l'avons déjà évoqué, les variations en $\delta^{18}\text{O}_c$ sont souvent difficile à mettre en évidence.

Nous avons donc saisi l'opportunité qu'offrait Vil-car-1 avec une structure nette et de forte amplitude en $\delta^{18}\text{O}_c$ au moment de la Terminaison II, pour essayer de déconvoluer les divers effets influant sur le $\delta^{18}\text{O}_c$ dans la grotte de Villars.

V-4-1-3 Comment expliquer une telle chute du $\delta^{18}\text{O}_c$ alors que le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ est resté constant ?

Le plancher est le premier spéléothème à montrer une variation d'une telle amplitude en $\delta^{18}\text{O}_c$ dans la grotte de Villars. Comme nous l'avons vu dans l'étude comparée du MIS 3, sur les périodes de recouvrements, le $\delta^{18}\text{O}_c$ du carottage Vil-car-1 a un comportement similaire à celui des stalagmites autant en amplitude de variation qu'en valeur absolue, il ne s'agit donc pas d'un artefact lié au type de concrétion considéré. Nous avons pu constater que **ce pic négatif du $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil-car-1 est contemporain et de même amplitude que celui qui a été détecté dans l'enregistrement de la grotte de Soreq en Israël** (Figure V. 8, (Bar-Matthews et al., 1999)). On peut donc penser que la cause de ces deux pics négatifs en $\delta^{18}\text{O}_c$ est la

même et qu'il s'agit d'un phénomène d'envergure régionale. L'incursion négative en $\delta^{18}\text{O}_c$ de l'enregistrement de la grotte de Soreq, est associée à des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ élevées liées à un fort lessivage de la roche encaissante. Après avoir comparé la composition isotopique des spéléothèmes avec les pollens de la sapropèle (S#V) concomitante en Méditerranée orientale ainsi qu'avec le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques, les auteurs de cet article ont conclu que les valeurs fortement appauvries de la calcite enregistrées entre 128,5 et 119,5 ka sont **synchrones d'une forte augmentation de la pluviométrie (2 fois supérieure à l'actuel) pendant une période aux hivers sans gel et aux étés sans sécheresse, c'est-à-dire chaud et humide**. Un événement au cours de l'Holocène dont l'amplitude d'appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}_c$ et d'enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_c$ est légèrement moindre mais synchrone du dépôt de la sapropèle S#I, amène les auteurs à déduire que **l'événement entre 128,5 et 119,5 ka était un épisode particulièrement chaud et humide sur les derniers 160 ka**.

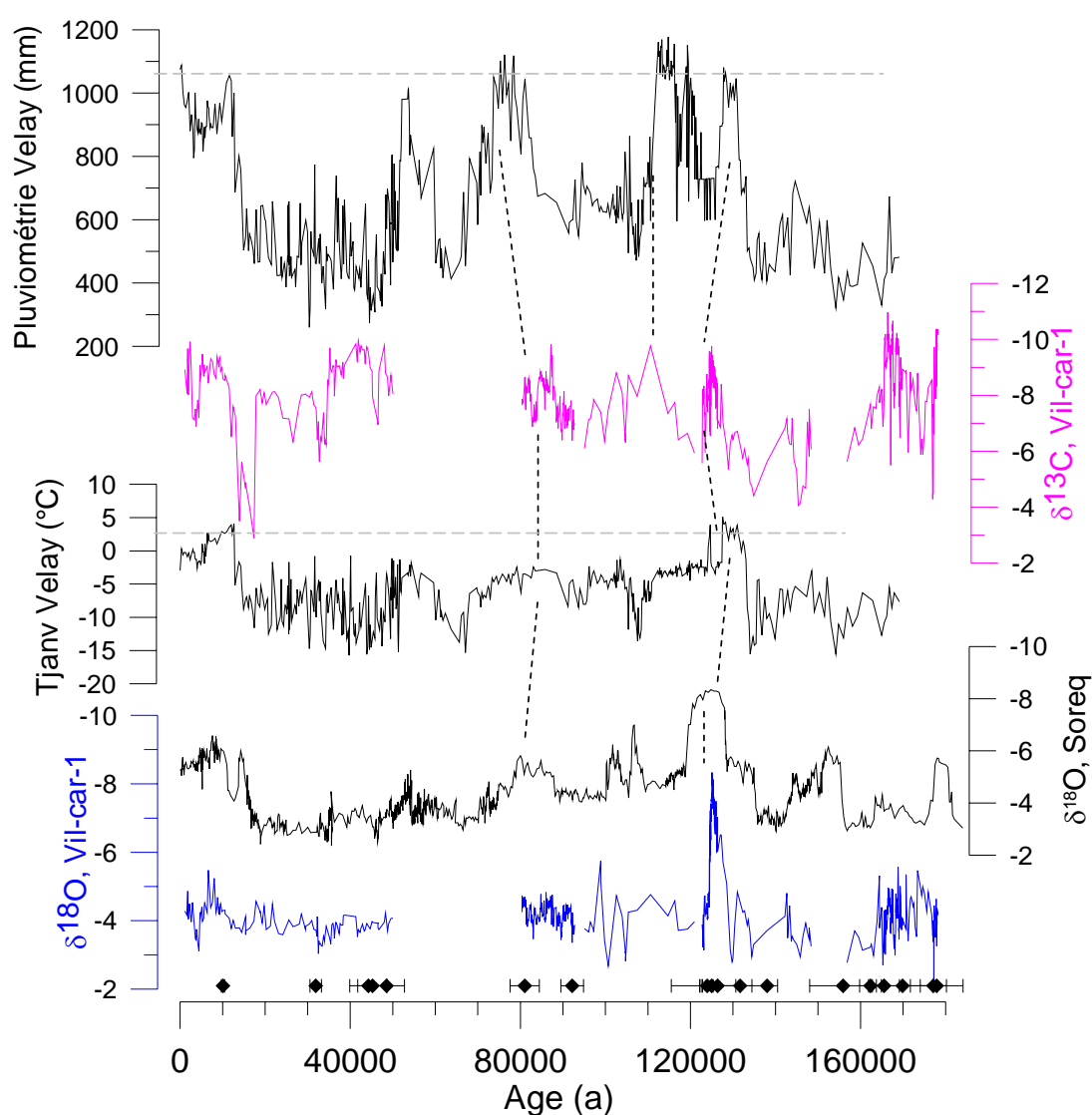


Figure V. 8 Comparaison de l'enregistrement de Vil-car-1 avec celui de Soreq (% PDB) (Bar-Matthews et al., 1999) et les reconstructions de températures et pluviométrie du Velay (Cheddadi et al., 2005)

En Europe de l'ouest, la Terminaison II semble en effet être associée à une augmentation de pluviométrie. Une étude portant sur la compilation d'enregistrements polliniques en France et en Pologne **estime l'augmentation de pluviométrie de 400 mm**, soit un doublement de la quantité de précipitation et d'une **vingtaine de degrés en moyenne pour la température** entre les MIS 6 et MIS 5 (Cheddadi et al., 1998). L'amplitude d'augmentation de pluviométrie serait donc similaire en Israël et en France. Toutefois, les reconstructions de pluviométrie dans le Velay et aux Echets (Cheddadi et al., 2005; Guiot, 1990) par exemple, indiquent en effet une augmentation de pluviométrie à cette époque ; mais une pluviométrie plus importante est estimée au MIS 5a et 5c (Cheddadi et al., 2005) alors qu'on ne distingue pas d'appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil-car-1 synchrone de ces événements (Figure V. 8). Ainsi, via l'effet de masse, il est fortement probable que l'augmentation de pluviométrie ait contribué à la baisse du $\delta^{18}\text{O}_R$ de l'eau atteignant la grotte, mais elle n'est pas le seul facteur. **La diminution des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ que nous observons entre ~129 et ~124 ka est synchrone non seulement d'une augmentation de la pluviométrie, mais aussi et surtout d'une augmentation de la température très conséquente.** Au cours de la TI, une telle chute du $\delta^{18}\text{O}_c$ n'est visible ni sur Vil-car-1, ni sur Vil 11 (Genty et al., 2006). La variation de pluviométrie associée à ces deux déglaciations serait équivalente selon les données polliniques du Velay, en revanche, il semble que la variation de température ait été plus importante au cours de la TII par rapport à celle de la TI. Ceci est également bien visible dans les enregistrements antarctiques (Jouzel et al., 2007; Vimeux et al., 2002). La TI est estimée à une dizaine de degrés en Europe par les modèles (Kageyama et al., 2006) et à peine plus par les pollens des Echets et du Velay ~11-12°C (Cheddadi et al., 2005; Guiot, 1990). De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le gradient de l'effet de masse est mal contraint et les corrélations entre composition isotopique de la pluie et pluviométrie sont faibles en Europe de l'ouest (cf. § I-2-5-3). A partir des données collectées au Mas (station météorologique à 40 km de Villars) entre 1997 et 2006, on calcule un gradient de -0,05 ‰/100 mm ($R^2 = 0,06$), ce qui témoigne du très faible degré de corrélation entre ces deux paramètres dans la région. **Il semble que pour les domaines sous forte influence océanique dans cette région géographique, l'effet de masse soit un facteur peu influant sur la composition isotopique de la pluie**, probablement lié à la forte proximité de l'océan (200 km pour la grotte de Villars), et par conséquent la distillation de Rayleigh « n'a pas le temps » de laisser une empreinte significative sur le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations : cela laisse peu d'opportunité de précipitation avant l'arrivée de la masse d'air sur le site, d'autant que peu de reliefs se situent entre le site et l'océan. Nous en déduisons **que l'augmentation de température a sans doute joué un rôle plus important que l'effet de masse.**

Par ailleurs, selon les analyses des inclusions fluides, la composition de l'eau serait restée constante alors que l'augmentation de la température à l'intérieur de la grotte aurait augmenté de 12 à 20°C selon que l'on considère la confrontation entre les données de IF et du Δ_{47} corrigé de l'effet cinétique ou les résultats des IF et du carbonate, respectivement.

Modélisation de la température et de la composition isotopique de la pluie et de l'eau d'infiltration pendant la transition 6/5.

Comme précédemment évoqué, les concrétions des derniers 80 ka à Villars étudiées jusqu'à présent à Villars, montrent une gamme de variabilité restreinte en $\delta^{18}\text{O}_c$ (Genty et al., 2003; 2005; 2006), ce qui, selon les auteurs, résulte de la somme des différents facteurs qui influent sur le $\delta^{18}\text{O}_c$ et dont les effets se compenseraient. La mesure de la composition isotopique des IF nous indique que le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ serait resté stable alors que le $\delta^{18}\text{O}_c$ de la calcite

chutait de -5 ‰. Ceci implique, selon les équations d'équilibre isotopique, une augmentation de la température d'une douzaine à une vingtaine de degrés selon si on considère uniquement les compositions isotopiques de l'eau des IF et du carbonate ou si on considère également le Δ_{47} et la correction expérimentale de l'effet cinétique. **Nous avons cherché à comprendre comment le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau d'infiltration ($\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$) avait pu rester constant alors que la température avait augmenté de 12 à 20°C.** Pour cela, nous avons élaboré un modèle simple.

A partir des données de température de l'air au-dessus de la grotte et de composition isotopique de l'eau météorique mesurées au Mas entre 1997 et 2006, nous avons calculé une tendance du comportement actuel et passé du $\delta^{18}\text{O}$ de la pluie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$) en fonction des mois de l'année (Figure V. 10). Cette tendance est fortement liée à la température moyenne mensuelle (Figure V. 9, $R^2 = 0,9$). Grâce à la relation entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ et $T^\circ\text{C}$, nous avons calculé les variations du $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ au cours de l'année au MIS 6 et au MIS 5e.

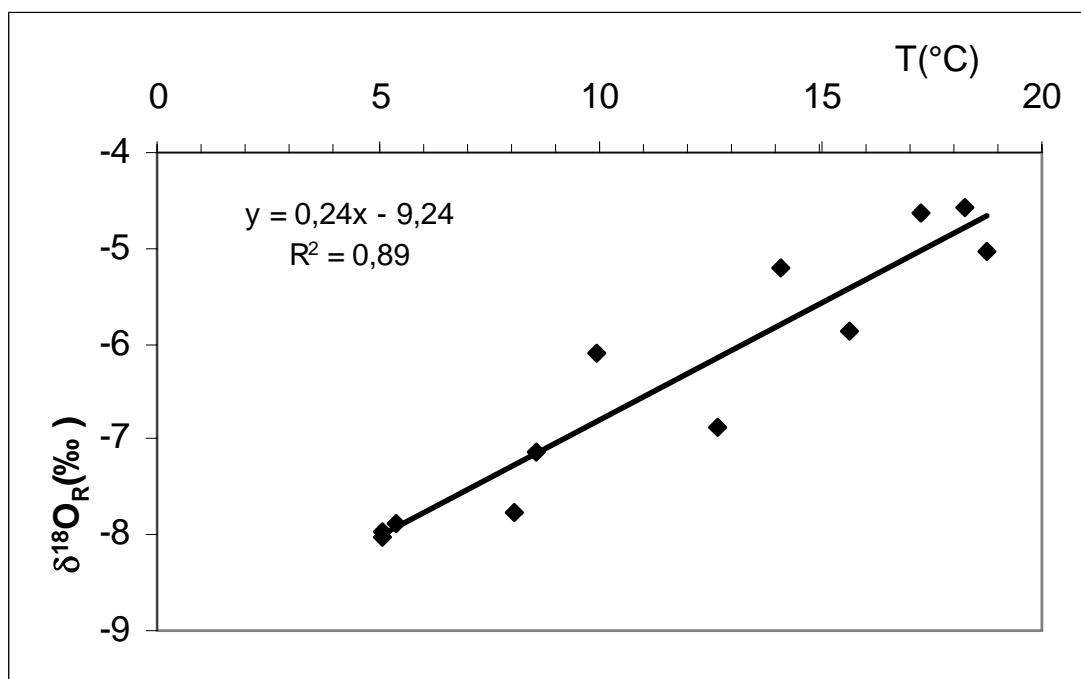


Figure V. 9 $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ en fonction de la température, tendance (gradient saisonnier) entre 1996-2006. A partir des données de $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ et des températures mensuelles de l'air entre 1996 et 2006, nous avons calculé une température et un $\delta^{18}\text{O}$ de la pluie ($\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$) moyens pour chaque mois de l'année. La régression linéaire sur ce graphique est tracée à partir des 12 points obtenus.

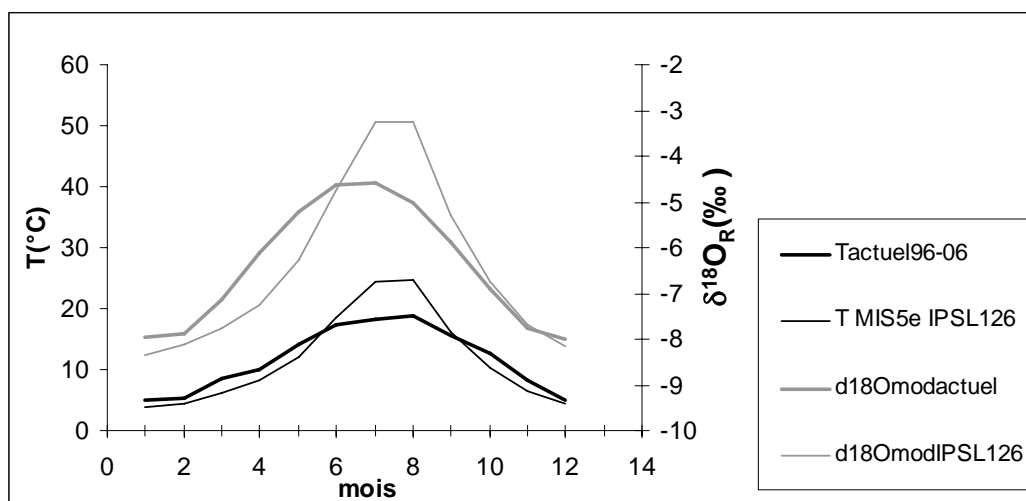


Figure V. 10 Températures et $\delta^{18}\text{O}_R$ moyens au Mas (à partir des données actuelles) entre 1996-2006 et calculés au MIS 5 à partir de la régression (Figure V. 9) et des températures estimées par le modèle de IPSL à 126 ka.

| | Tactuel96-06 | T MIS5E IPSL126 | P 96-06 | P IPSL126 |
|-------------|--------------|-----------------|---------|-----------|
| janvier | 5,1 | 3,7 | 93,5 | 88,2 |
| février | 5,4 | 4,6 | 75,5 | 75,3 |
| mars | 8,6 | 6,1 | 76,2 | 70,2 |
| avril | 10,0 | 8,2 | 112,5 | 69,6 |
| mai | 14,1 | 12,2 | 66,2 | 69 |
| juin | 17,3 | 18,5 | 52,4 | 87,3 |
| juillet | 18,3 | 24,5 | 61,7 | 64,5 |
| août | 18,8 | 24,6 | 68,9 | 26,16 |
| septembre | 15,7 | 16,2 | 69,7 | 51,6 |
| octobre | 12,7 | 10,2 | 87,8 | 78,3 |
| novembre | 8,1 | 6,4 | 108,5 | 99,6 |
| décembre | 5,1 | 4,5 | 109,9 | 91,8 |
| sur l'année | 11,6 | 11,6 | 982,9 | 871,56 |

Tableau V. 2 Données de T et P mensuelles au Mas entre 1996 et 2006 et sorties du modèle de l'IPSL à 126 ka

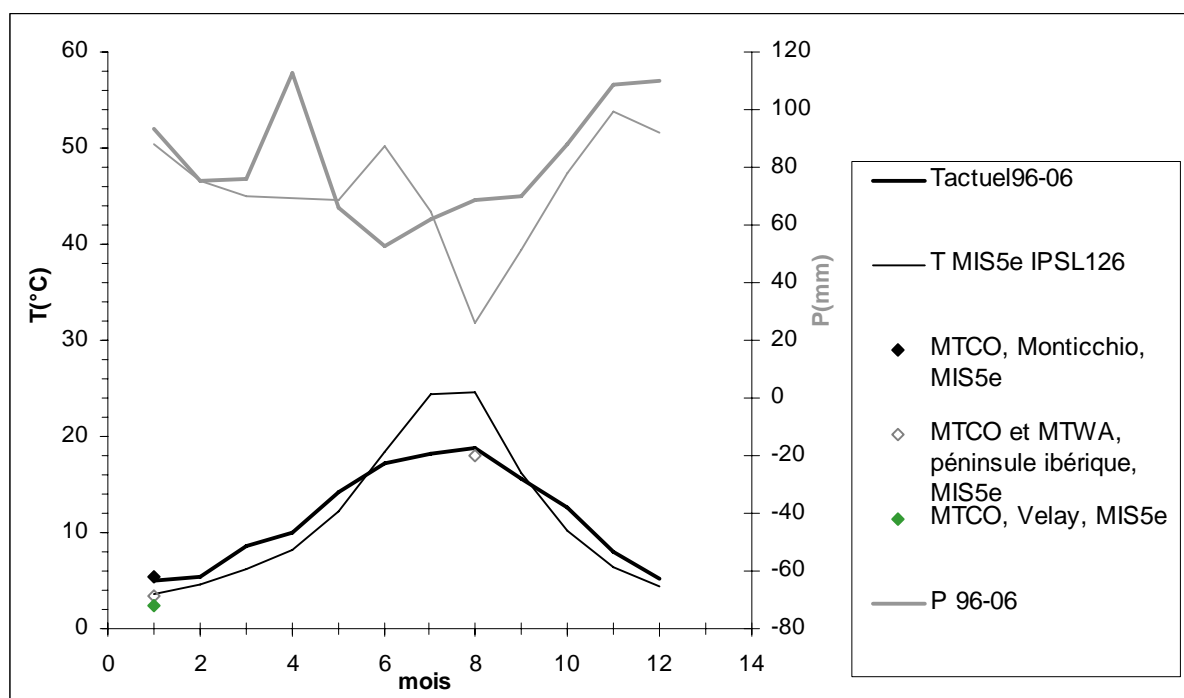


Figure V. 11 Comparaison entre les données moyennées au Mas entre 1996 et 2006 et sorties de modèle de l'IPSL à 126 ka. Les reconstructions de températures du mois le plus froid (MTCO) basées sur les assemblages de pollens (MAT) proviennent du Lago Grande di Monticchio (Italie, (Brauer et al., 2007)), des lacs du Velay (Cheddadi et al., 2005) de la carotte marine MD99-2331 (Sanchez-Goni et al., 2005) au NW de la péninsule ibérique. Cette dernière archive permet également de déduire une température du mois le plus chaud (MTWA).

a) Modéliser le MIS 5e

Les reconstructions de température en domaine continental dans le sud de la France pour le MIS 5e sont rares. Les reconstructions de température du Velay indiquent des températures de janvier de 0 à 5°C au cours MIS 5e, de 3,6 à 6°C avec une moyenne de 5,35°C pour la température du mois le plus froid (MTCO) au Lago grande di Monticchio (Allen and Huntley, submitted) et de 3,3 à 3,9°C pour le Nord de la péninsule ibérique (Sanchez-Goni et al., 2005). Bien que ses mailles soient de grande taille, le modèle de l'IPSL fournit des reconstructions de températures et de précipitations mensuelles à 126 ka pour les coordonnées de la grotte de Villars (Tableau V.2, Figure V. 11., collaboration avec E. Mosquet et P. Braconnot). Comme on le constate, la reconstruction à 126 ka du modèle de l'IPSL donne des valeurs de températures moyennes annuelles similaires à l'actuel et des précipitations totales annuelles inférieures à ce que l'on observe aujourd'hui. Par contre, le modèle simule des températures d'été plus élevées que les températures actuelles observées pour la période estivale tandis qu'il estime des températures d'hiver inférieures. Ceci est cohérent avec les sorties du modèle Biome4 appliquée à la Grande Pile (Tableau V. 3) et avec configuration orbitale du MIS 5e qui préconise une saisonnalité plus marquée (forte obliquité et forte precession) qu'à l'actuel (Frohlich and Lean, 1998). Comme les sorties de modèle de l'IPSL à 126 ka, les estimations de la Grande Pile donnent également des précipitations au Dernier Interglaciaire qui seraient inférieures à l'actuel mais les incertitudes sont très élevées (de 574 à +1113 mm, Tableau V. 3 (Rousseau et al., 2006)). Selon le modèle de l'IPSL, il y a 126 ka, l'été aurait été plus sec et l'augmentation des précipitations que l'on observe actuellement au mois d'avril a lieu un peu plus tard dans la saison. Malheureusement, ces détails ne peuvent être vérifiés sur des estimations basées sur les pollens car les estimations de pluviométrie sont souvent peu précises et encore mal contraintes.

| | actuel | 110-124ka |
|------|--------|-----------|
| Tan | 9,7 | 10,7 |
| MTCO | 0,9 | -2,6 |
| MTWA | 18,2 | 22,5 |
| Pan | 922 | 828 |

Tableau V. 3 Comparaison des données météorologiques actuelles et des sorties du modèle Biome4 entre 110 et 124 ka (correspondant au Dernier Interglaciaire selon la chronologie de cette archive) à la Grande Pile (Rousseau et al., 2006). Tan : température moyenne annuelle ; MTCO : température moyenne du mois le plus froid ; MTWA : température moyenne du mois le plus chaud ; Pan : pluviométrie annuelle totale.

b) Modéliser le MIS 6

Pour la fin du MIS 6, les estimations de température du Velay sont de -11,4°C avec des extremas entre -15,5 et 1,5°C et de -7.0°C avec des extremas entre -14,9 et 0°C selon les reconstructions du Lago Grande di Monticchio (Allen and Huntley, submitted). Le modèle de l'IPSL et les reconstructions de la Grande Pile ne remontent pas jusqu'au MIS 6. Afin de reconstruire les variations annuelles du $\delta^{18}\text{O}_R$ au MIS 6, nous avons soustrait respectivement 20, 18 et 12°C (amplitudes probables de la TII calculées grâce aux données des spéléothèmes, cf. § IV-1-6 et IV-1-7) à chaque température mensuelle fournie par le modèle de l'IPSL à 126 ka, et avons utilisé la relation $\delta^{18}\text{O}_R$ en fonction de la température (Figure V. 9) pour reconstituer les variations du $\delta^{18}\text{O}_R$ en fonction des mois de l'année au MIS 6 (Figure V. 12).

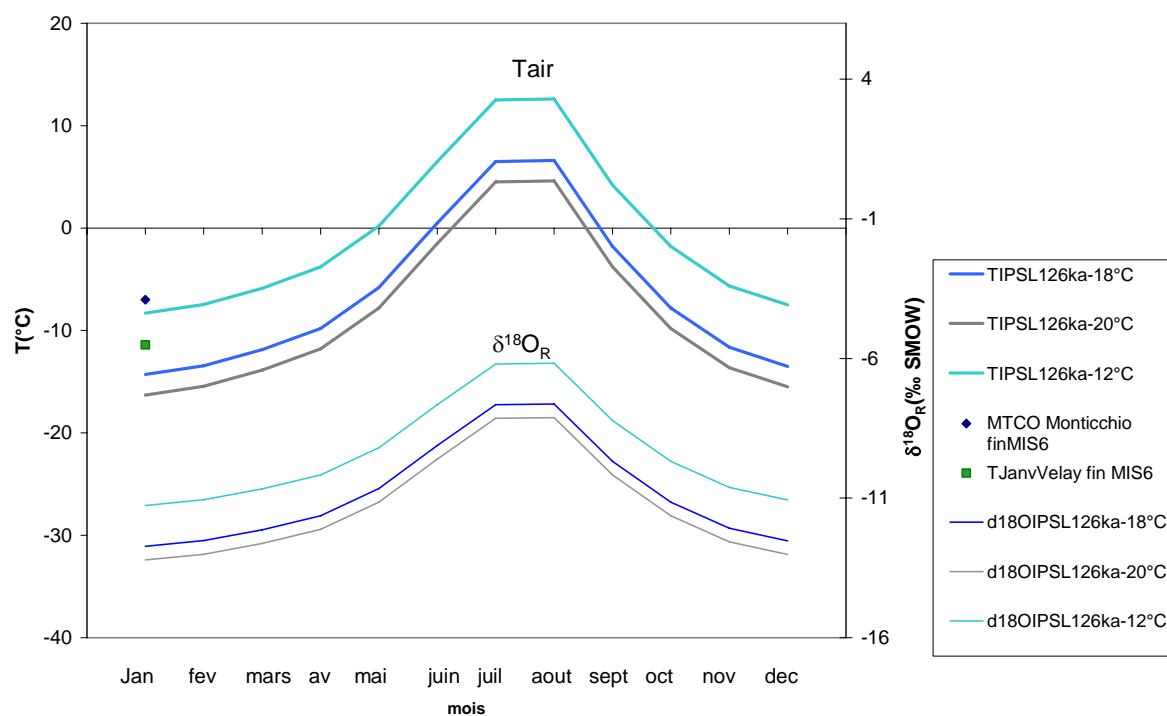


Figure V. 12 Simulations des températures et $\delta^{18}\text{O}_R$ au MIS 6

Le Lago Grande di Monticchio est certes à une altitude plus élevée (565 masl) que le site de Villars mais également plus au Sud, et les sites du Velay sont à la même latitude mais également à plus haute altitude (1200 masl pour le Bouchet). Les températures du mois le plus froid reconstruites grâce aux analyses polliniques de ces sites indiquent que le scénario 3 ($T_{\text{MIS 6}} = T_{\text{IPSL126ka-12°C}}$) est le plus probable (Figure V. 12). Il s'agit de garder à l'esprit que

la fin du MIS 6 que nous cherchons à simuler pour tester nos hypothèses tirées de l'analyse du spéléothème possédait des conditions climatiques et environnementales peut-être pas optimales mais au moins suffisantes à la croissance du spéléothème. Le scénario 1 ($T_{\text{MIS 6}} = T_{\text{IPSL126ka}} - 20^{\circ}\text{C}$) implique un gel saisonnier de plus de 9 mois, soit ~ 2 mois seulement d'infiltration par an ce qui paraît un peu extrême pour que de concrétions puissent pousser. En effet, en Suède, au niveau de la grotte de Korallgrottan ($64,53^{\circ}\text{ N}$, $14,9^{\circ}\text{ E}$, 540-600 masl), la température actuelle en surface est négative pendant 7 mois de l'année et implique une croissance extrêmement lente des spéléothèmes ($21 \text{ à } 5 \mu\text{m/a}$) (Sundqvist et al., 2007). Par ailleurs, selon les auteurs de cette étude, ce gel saisonnier implique une participation faible de l'eau météorique d'hiver dans l'eau d'infiltration totale car une grande partie de l'eau de fonte de la neige ruisselle sans s'infiltrer. Une amplitude de 20°C semble forte, voici pourquoi nous avons également testé une amplitude de 18°C ($\approx 20 - \text{erreur à } 2\sigma$). Les températures obtenues pour le mois de janvier dans le Velay sont légèrement plus élevées que celles calculées avec la simulation $T_{\text{MIS 6}} = T_{\text{IPSL126ka}} - 18^{\circ}\text{C}$ (scénario 2). Ce scénario est donc plus crédible que le scénario 1 ($T_{\text{MIS 6}} = T_{\text{IPSL126ka}} - 20^{\circ}\text{C}$) mais moins que le scénario 3 ($T_{\text{MIS 6}} = T_{\text{IPSL126ka}} - 12^{\circ}\text{C}$).

Les mesures des compositions isotopiques de l'eau de pluie et de l'eau d'infiltration actuelle permettent de déduire que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ correspond à la moyenne du $\delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$ pondérée de la pluviométrie sur toute l'année. Nous avons calculé la valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ de la même façon au MIS 5 et au MIS 6 en utilisant les valeurs simulées (Figure V. 12 et Figure V. 10) et la pluviométrie simulée à 126 ka par le modèle de l'IPSL (Tableau V.2). En effet, mathématiquement, si nous diminuons de moitié chaque pluviométrie mensuelle de 126 ka pour obtenir celle du MIS 6, le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ de l'eau d'infiltration ne change pas. Il est fortement probable que la différence de pluviométrie entre le MIS 6 et MIS 5e ne soit pas répartie de façon homogène sur l'année, c'est-à-dire que pendant la déglaciation, la pluviométrie ait surtout augmenté l'été, par exemple. Il est pour le moment difficile de faire des simulations de la répartition de la pluviométrie en fonction des saisons par manque de données pour valider les hypothèses : la végétation du Velay au MIS 6, principalement composée d'herbacées limite les reconstructions en terme de répartition des pluies au cours de l'année (Cheddadi, communication personnelle).

Nous avons donc considéré que seule l'eau météorique des mois où la température de l'air en surface était positive s'infiltrait dans le karst pendant le MIS 6, faisant l'hypothèse que la proportion de l'eau d'hiver participant à l'eau d'infiltration était négligeable.

c) Modéliser la variation du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ pendant la TII

Ainsi, les facteurs ayant pu jouer sur la composition isotopique de l'eau météorique pendant la TII et pris en compte dans notre modèle sont :

- la composition isotopique de la source d'évaporation, entre une situation glaciaire et interglaciaire, elle diminue de 1 ‰ (cf. chapitre I) ;
- la température de l'air à laquelle la condensation a lieu (avec un gradient de $0,24 \text{ ‰/}^{\circ}\text{C}$ issu des mesures actuelles (Figure V. 9)) ;
- la suppression de la période de gel ; l'infiltration ne se fait plus exclusivement que pendant les mois d'été mais toute l'année, comme observé aujourd'hui.

Le changement de trajectoire de masses d'air et l'augmentation de la pluviométrie sont considérés comme n'ayant aucune influence significative compte tenu de la proximité de la côte.

Par ailleurs, nous savons grâce aux données des IF que le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ est de $-6,09 \text{ ‰}$ au MIS 6 et au MIS 5e (cf. § IV-1-6). Ceci constitue la cible de notre modèle.

Les résultats des simulations pour les trois différents scénarios de températures apparaissent ci-dessous:

| Scenario 1 | | |
|---|-------|---|
| | effet | Valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ |
| MIS6-Conditions glaciaires T=IPSL126- 20°C , 9-10mois de gel | | -6,09 |
| Fonte des calottes = effet source | -1 | -7,09 |
| augmentation T+ 20°C , (0,24‰/°C) | 4,8 | -2,29 |
| Suppression du gel hivernal | -3,45 | -5,74 |
| Résiduel: Altitude? Repartition pluviométrie? | -0,35 | ? |
| MIS5e conditions Dernier Interglaciaire T= IPSL à 126ka, pas de gel saisonnier | | -6,09 |

| Scenario 2 | | |
|---|-------|---|
| | effet | Valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ |
| MIS6-Conditions glaciaires T=IPSL126- 18°C , 8-9mois de gel | | -6,09 |
| Fonte des calottes = effet source | -1 | -7,09 |
| augmentation T+ 18°C , (0,24‰/°C) | 4,32 | -2,77 |
| Suppression du gel hivernal | -6,58 | -9,35 |
| Résiduel: Altitude? Repartition pluviométrie? | 3,26 | ? |
| MIS5e conditions Dernier Interglaciaire T= IPSL à 126ka, pas de gel saisonnier | | -6,09 |

| Scenario 3 | | |
|---|-------|---|
| | effet | Valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ |
| MIS6:Conditions glaciaires T=IPSL126- 12°C , 6-7mois de gel | | -6,09 |
| Fonte des calottes = effet source | -1 | -7,09 |
| augmentation T+ 12°C , (0,24‰/°C) | 2,88 | -4,21 |
| Suppression du gel hivernal | -1,98 | -6,19 |
| Résiduel: Altitude? Repartition pluviométrie? | 0,10 | ? |
| MIS5e conditions Dernier Interglaciaire T= IPSL à 126ka, pas de gel saisonnier | | -6,09 |

Tableau V. 4 Résultats des simulations pour les différents scénarios

Pour chaque scénario, nous partons d'un $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}} = -6,09$ ‰ pour la fin du glaciaire précédent (valeur moyenne que l'on considère distincte d'un réchauffement court comme le Zeifen) et on souhaite arriver à la même valeur après avoir fait jouer tous les facteurs influant sur le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$. La valeur de chaque impact apparaît dans la colonne de gauche, la somme des effets figure dans la colonne de droite.

Ainsi par exemple dans le scénario 1, on part d'un MIS 6 20°C plus froid qu'au MIS 5e, avec 8 à 9 mois de gel. Avec la fonte des calottes, l'océan s'appauvrit de -1 ‰. En admettant que cet appauvrissement se propage intégralement aux précipitations sur le site de Villars, l'eau d'infiltration s'appauvrit donc de -1 ‰ passant de -6,09 à -7,09 ‰. A ceci, on ajoute l'effet d'une augmentation de température de 20°C, qui provoque un enrichissement de l'eau météorique de +4,8 ‰ (0,24 ‰/°C*20°C), ce qui fait passer le $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ de -7,09 à -2,29. De plus, si on considère que l'eau ne s'infiltre plus uniquement pendant 2 mois d'été (Figure V. 12), pluie enrichie) mais toute l'année, l'eau d'infiltration s'appauvrit de -3,45 ‰, conduisant en sommant cet effet au précédent, à la valeur du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ de -5,74 ‰. La valeur cible de -6,09 ‰ est proche.

V-4-1-4 Conclusion sur la TII et la modélisation

Pour un réchauffement de 12°C (scénario 3), le cumul des effets suffit à expliquer la constance de la composition isotopique de l'eau d'infiltration au cours d'une transition glaciaire/interglaciaire (compte tenu des incertitudes liées aux hypothèses sur lesquelles le modèle est basé).

Pour une augmentation de température de 20°C (scénario 1), la somme des différents effets ne s'annule pas totalement, le facteur résiduel est de 0,35 ‰. Comme nous l'avons abordé plus haut, une amplitude de 20°C paraît surestimée. On constate que la différence majeure entre le scénario prévoyant une amplitude de 18°C et celui prévoyant une amplitude de 20°C est surtout au niveau de l'impact du dégel : cela vient d'un artefact du modèle. Lorsqu'on ne considère plus qu'une infiltration sur 2 mois, la quantité d'eau considérée est faible et on joue sur un petit nombre de valeurs. Le résultat est donc peu solide statistiquement et très sensible.

La différence entre la somme des différents effets et la valeur cible (-6,09‰) reste significative pour une amplitude 18°C. Cela pourrait s'expliquer entre autre par un changement de saisonnalité de la pluviométrie. Si par rapport au MIS 5e, il pleuvait d'une part globalement moins et que ces pluies étaient de plus concentrées sur l'hiver, cela réduirait considérablement le facteur résiduel. Les changements d'altitude liés aux variations du niveau marin ainsi que les autres facteurs qui ont été considérés négligeables par ailleurs, pourraient également y contribuer.

Ainsi, soit l'amplitude est en effet d'une douzaine de degrés, ce qui serait cohérent avec les pollens du Lago Grande di Monticchio par exemple, soit cette augmentation de température est en effet de 20°C comme cela est estimé entre autres dans le Velay et dans ce cas, d'autres facteurs comme un changement de répartition des pluies en fonction des saisons doivent être investigués. Il faut également garder en mémoire que la relation $\delta^{18}\text{O}_R$ - température sur laquelle notre modèle est construit, est un gradient calculé à partir des données accumulées entre 1996 et 2006 soit un gradient saisonnier, et il se peut que la relation soit différente à l'échelle d'un changement de température aussi important que pour une transition glaciaire-interglaciaire.

Bien que nous ne nous attendions pas à mesurer des compositions isotopiques des inclusions fluides similaires de part et d'autre de la transition, nous constatons qu'à travers le jeu des différents effets des différents facteurs jouant sur le $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ dans la grotte de Villars, ceci est possible. Ces simulations nous ont également permis de mieux contraindre les effets du gel sur notre proxy.

Dans la mesure où la composition de l'eau d'infiltration serait restée constante pendant la chute du $\delta^{18}\text{O}_c$, l'appauvrissement de -5 ‰ en $\delta^{18}\text{O}_c$ serait uniquement dû à l'augmentation de la température (une contribution de la variation de l'effet cinétique dans les -5 ‰ est probable : effet cinétique plus important au cours du MIS 6). Il reste maintenant à confirmer les résultats des deux techniques expérimentales utilisées. Toutefois, ceci ouvre un large champ de réflexion : la différence d'amplitude de quelques degrés entre la TI et la TII suffit-elle à expliquer que la TII soit enregistrée de façon spectaculaire dans le profil en $\delta^{18}\text{O}_c$ alors que ce dernier est resté stable au cours de la TI? Existe-t-il d'autres différences entre les deux terminaisons que nous devrions considérer? La différence de 1 ‰ de composition isotopique entre un océan glaciaire et un océan interglaciaire est une mesure de la différence entre l'actuel et le DMG, elle était sans doute un peu plus forte à la TII : ceci peut-il avoir joué un rôle ? Il sera intéressant d'obtenir des mesures de la composition d'inclusions fluides

sur la TI dans la grotte de Villars, ainsi que pour des variations de température moins importantes comme celles liées aux DO.

V-4-2 Le MIS 5e : caractéristiques et variabilité

V-4-2-1 Vil-car-1: l'optimum vers la fin du Dernier Interglaciaire

Que l'on examine l'enregistrement du dernier interglaciaire de Vil-car-1 en fonction de la cote ou du modèle d'âge, sa morphologie est bien particulière avec d'abord une chute rapide de la proportion d'isotopes lourds suivie d'une diminution plus progressive jusqu'à l'optimum. Le retour à des conditions plus froides est très rapide pour le $\delta^{18}\text{O}_c$, un peu plus progressif en $\delta^{13}\text{C}_c$.

Pour le $\delta^{13}\text{C}_c$, un plateau ascendant vers des valeurs de plus en plus négatives entre ~127 et ~125 ka s'explique facilement : la végétation se développe après la période froide du glaciaire et se densifie progressivement. Ceci est cohérent avec la forme de la courbe de température estimée à partir des assemblages polliniques du Velay (Cheddadi et al., 2005). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les variations $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil-car-1 reflèteraient les changements de température, d'où là encore une morphologie en plateau ascendant. Une forme similaire avec un optimum du MIS 5e plutôt vers la fin de celui-ci a été enregistrée dans le $\delta^{18}\text{O}_c$ d'une coulée de calcite dans la grotte d'Entrische Kirche (Alpes autrichiennes), où ce proxy reflète une combinaison de la pluviométrie et de la température (Meyer et al., 2008) et dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ de la stalagmite BDinf de la grotte de Bourgeois-Delaunay, en Charente (45,40°N, 0,26°E, 100 masl, 45km au NE de la grotte de Villars (Couchoud, 2006). Toutefois, ceci n'est cohérent ni avec le pourcentage de pollens de forêt Atlantique de la MD04-2845 ni avec les températures de surface le long de la marge ibérique (2005; Sánchez Goñi et al., 2008) ni avec ce qui a été enregistré en Antarctique (Jouzel et al., 2007; Vimeux et al., 2002) et par les reconstructions de température à Gröbern et à la Grande Pile (Kühl and Litt, 2007; Rousseau et al., 2006) (Figure V. 13).

Ceci pourrait être un problème de résolution des séries comparées, mais l'âge de l'optimum du dernier interglaciaire à la fin ou au début du MIS 5e fait encore débat, et serait dépendant du lieu (Cortijo et al., 1994; Jouzel et al., 2007; McManus et al., 2002; Sánchez Goñi et al., 1999). La chronologie du carottage est peu robuste pour ce tronçon de la concrétion, toutefois, l'optimum de température dans l'enregistrement de cet échantillon n'est pas au tout début du Dernier Interglaciaire comme cela peut être observé dans d'autres archives. Nous observons plutôt une amélioration progressive des conditions climatiques pendant la première partie de l'interglaciaire.

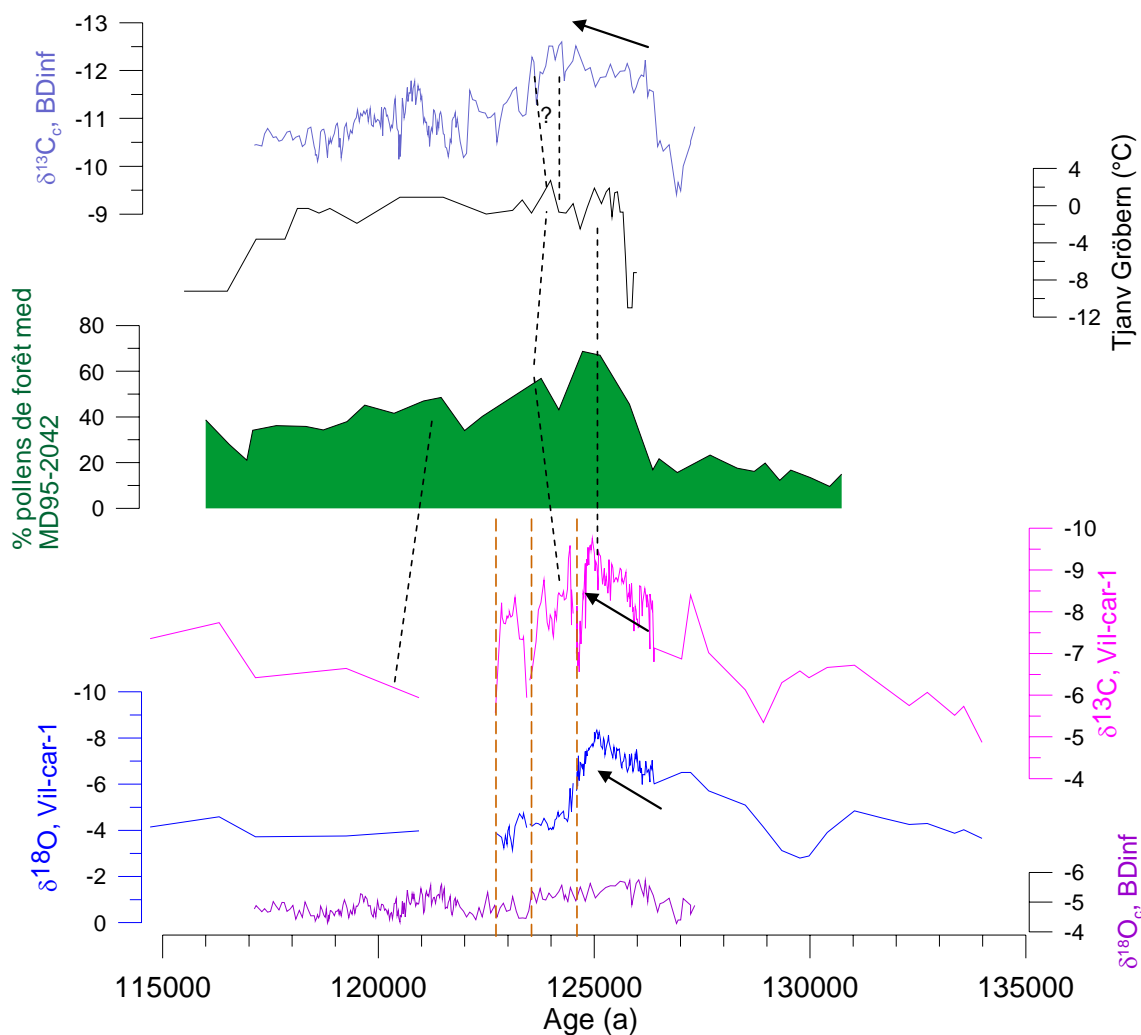


Figure V. 13 Comparaison du Dernier Interglaciaire enregistré par Vil-car-1, avec le pourcentage de forêt méditerranéenne de la MD95-2042 de la marge ibérique (Sánchez Goñi et al., 2005), les reconstructions de température du mois le plus froid à Gröbern (Kühl and Litt, 2007), le $\delta^{13}\text{C}_e$ et le $\delta^{18}\text{O}_e$ de la stalagmite BDinf de la grotte de Bourgeois-Delaunay (Couchoud, 2006). Les pointillés marron matérialisent les discontinuités d47,2 ; d44,1 et d42,0, les pointillés noirs indiquent une proposition de corrélation pour le refroidissement mid-Eémien, les flèches, les plateaux ascendants auxquels il est fait allusion dans le texte.

V-4-2-2 Le refroidissement Mid-Eémien et la fin de l'interglaciaire

La variabilité observée dans nos échantillons et correspondant à cette période n'est pas toujours facile à interpréter. Nous proposons néanmoins des corrélations avec des événements climatiques connus tout en gardant à l'esprit que les répliques des datations U-Th permettront d'améliorer la connaissance de cette période dans le sud et le sud-ouest de la France.

Selon l'observation pétrographique menée sur le carottage Vil-car-1, la discontinuité d47,2 correspond à un changement important de la pétrographie (passage de DCC à WPC), au dépôt d'un liserai argileux et à l'apparition d'une nouvelle génération de cristaux (Figure. IV.1). Des caractéristiques si différentes de part et d'autre de la discontinuité suggèrent

fortement que la discontinuité soit liée à une cessation de croissance. Parmi toutes les discontinuités que nous avons observées au microscope, l'apparition d'une nouvelle génération de cristaux a uniquement été mise en évidence au niveau de la discontinuité d47,2 (Figure IV.3). Il semble donc que cette discontinuité corresponde à un phénomène majeur. Dans un premier temps, nous l'avons fait correspondre au MIS 5d, mais bien que peu fiable dans ce secteur le modèle d'âge lui attribue une date autour de 124,5 ka, ce qui est trop ancien par rapport au 5d. Comme nous l'avons vu précédemment, ce type de discontinuité peut être lié à la mise en place d'un permafrost, à un changement de parcours de l'eau d'infiltration dans le réseau de fissures ou éventuellement à une inondation (Genty et al., 2003). Or, avant la discontinuité, le $\delta^{13}\text{C}_c$ augmente progressivement et il diminue de nouveau à la suite de la discontinuité jusqu'à atteindre des valeurs équivalentes à celle du dernier interglaciaire (Figure V. 13): ceci reflète une dégradation du sol et de la végétation qui serait lié à un refroidissement et/ou un assèchement des conditions climatiques. Nous privilégierons donc cette hypothèse par rapport à celle de l'inondation. En outre, l'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$ de Max2 montre un enrichissement rapide mais de faible amplitude (+1,3 ‰) autour de 122 ka et le plancher Chau-pl3 de la grotte Chauvet débute sa croissance à $124,2 \pm 3,1$ ka par une diminution du $\delta^{13}\text{C}_c$ de -2 ‰ (Figure V. 14). Nous déduisons de ces observations que la discontinuité enregistrée à 47,2 cm/sommet dans le plancher Vil-car-1, ne correspond pas à un événement local (inondation) mais à un événement climatique régional enregistré dans plusieurs concrétions de différents sites dans le sud et le sud-ouest de la France. Cet assèchement et également repéré dans les pollens du Lago Grande di Monticchio par une diminution de la proportion des pollens de chêne au profit des graminées entre 124,55 et 124,10 ka (Brauer et al., 2007). Cet épisode pourrait être relié au refroidissement repéré en mer de Norvège et dans l'Atlantique Nord vers 123-124 ka (Cortijo et al., 1994; Fronval et al., 1998). La discontinuité d47,2 sur Vil-car-1 pourrait correspondre à son paroxysme. Si le $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil-car-1 enregistre pour cette période une chute de la température comme nous l'avons évoqué précédemment, en cohérence avec l'enregistrement pollinique de la forêt méditerranéenne de la MD95-2042 (Sánchez Goñi et al., 2005)(Figure V. 13), il serait possible d'expliquer la divergence des comportements des compositions isotopiques après l'optimum de la façon suivante : avec la chute de la température pendant le refroidissement mid-émien à 124,5 ka, le $\delta^{18}\text{O}_c$ s'enrichit, le $\delta^{13}\text{C}_c$ également. Toutefois à l'issue de ce refroidissement, le réchauffement est moins important que celui de la TII. Son amplitude est suffisante à un second épisode de densification de la végétation entraînant la diminution du $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil-car-1, mais elle n'aurait pas été assez importante pour provoquer une diminution du $\delta^{18}\text{O}_c$ et pour que les phénomènes de compensation n'aient pas lieu.

Deux oscillations en $\delta^{13}\text{C}_c$ séparées par la discontinuité d44,1 suivent cet épisode du refroidissement mid-émien sur Vil-car-1 (Figure V. 13). La première présente des valeurs $\delta^{13}\text{C}_c$ similaires à celle de l'optimum du dernier interglaciaire, indiquant que les conditions interglaciaires ont dans un premier temps été restaurées, mais cet intervalle est suivi d'une dégradation progressive comme le suggère l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}_c$. Une oscillation en $\delta^{13}\text{C}_c$ similaire existe entre les discontinuités d44,1 et d42,0 de Vil-car-1, soit entre $\sim 123,4$ et $122,7$ ka, mais l'appauvrissement maximal est moindre que pour la précédente. Par ailleurs, ces deux oscillations s'inscrivent dans une tendance à long terme au refroidissement. La discontinuité d44,1 précédée également par un enrichissement et suivie par un appauvrissement du $\delta^{13}\text{C}_c$, pourrait correspondre à un épisode un peu plus froid au cours de ce refroidissement global ayant permis l'installation d'un court permafrost. Selon une autre hypothèse cette courte cessation de croissance pourrait être la conséquence d'un épisode de sécheresse, mais ceci semble moins probable selon les données polliniques qui indiquent que le climat était certes de plus en plus froid mais toujours humide (Brauer et al., 2007; Kuhl and

Litt, 2003; Sanchez-Goni et al., 2005). Par ailleurs, une augmentation des concentrations en K, Na, Al, et dans une moindre mesure de Mg, Sr et Mn est concomitante au réchauffement à 123,3 ka sur Vil-car-1 (Figure IV.3). Ceci atteste d'une augmentation de la teneur en MO et du matériel détritique probablement liée à la déstabilisation des sols avec la détérioration des conditions climatiques. La discontinuité d42,0 datée à ~122,7 ka pourrait être associée au *Cold event* C26 daté dans l'Atlantique Nord à 120-118 ka, notre modèle d'âge étant mal contraint dans cette zone (Figure V. 14).

Ainsi, la première incursion négative du plancher Chau-pl3 de la grotte Chauvet entre $124,2 \pm 3,1$ et $116,2 \pm 4,8$ ka correspondrait à la fin du dernier interglaciaire. La fin de cette première oscillation sur Chau-pl3 ainsi que la discontinuité d44,1 ou d42,0 sur le carottage Vil-car-1 seraient corrélées à l'événement froid C26 de l'Atlantique Nord, contemporain (Figure V. 13). A $118 \pm 2,9$ ka, également synchrone au C26, le $\delta^{18}\text{O}_c$ de la coulée de calcite d'Entrische Kirche chute abruptement, ce qui témoigne d'une forte détérioration du climat (Meyer et al., 2008). La stalagmite BDinf en Charente cesse sa croissance à 117,1 ka (Couchoud, 2006). Par ailleurs, au même moment, les reconstructions de la Grande Pile indique une chute des températures hivernales d'une douzaine de degrés (Rousseau et al., 2006) et celle du site Gröbern dans l'Allemagne du Nord, indique également un refroidissement des température de janvier d'une dizaine de degrés entre 118,1 et 116,5 ka (Kühl and Litt, 2007) (Figure V. 13). Entre 120,4 et 117,3 ka, les pollens de forêt méditerranéenne de la carotte MD95-2042 passent de 42 à 34 % (Sanchez-Goni et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). La baisse de température associée à cet événement C26 semble donc avoir été largement enregistrée en Europe. L'étude pétrographique de Max2 indique qu'à partir de 115,5 ka la teneur en matière organique de l'échantillon augmente et que celle-ci est peu dégradée par rapport au reste de l'enregistrement. Ceci suggère une déstabilisation des sols liée à une détérioration importante du climat. De plus, des lamines luminescentes sont visibles uniquement dans la partie sommitale de l'échantillon. Ceci pourrait signifier que l'effet de stock ou de mélange qui a tendance à atténuer ces effets saisonniers et à les rendre invisibles, aurait cessé. Une hypothèse pour expliquer cela, serait une diminution de la quantité d'eau pénétrant dans l'épikarst, conséquence du retour des gels saisonniers. Une autre hypothèse pour expliquer l'existence de ces lamines fluorescentes serait un contraste saisonnier plus marqué des pluviométries au 5d, avec en particulier une augmentation de la pluviosité pendant l'hiver (Meyer et al., 2008). L'événement C26 vers 118 ka semble donc marquer la fin des conditions les plus clémentes dans le sud de l'Europe (Figure V. 14).

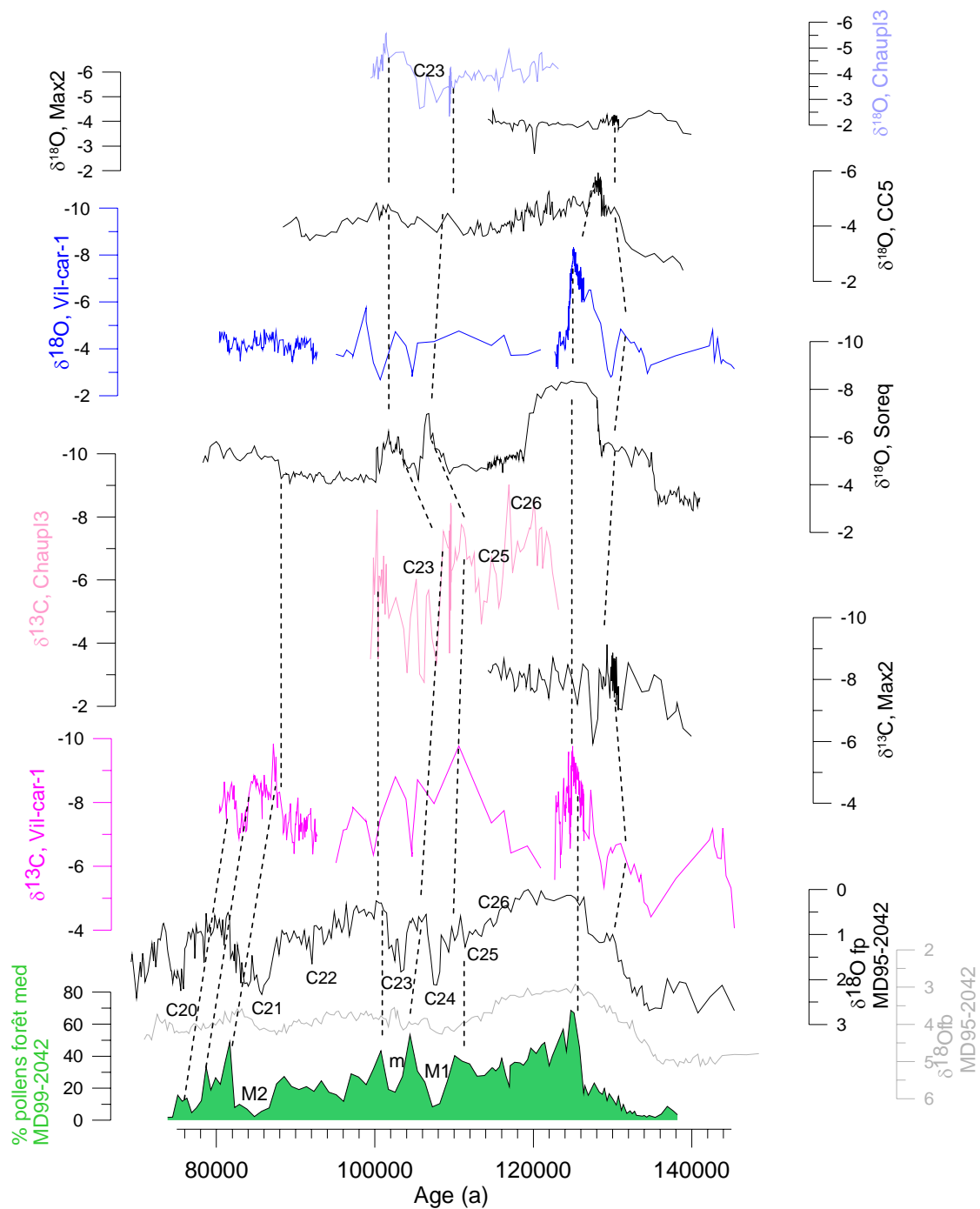


Figure V. 14 Comparaison des enregistrements en $\delta^{13}\text{C}_c$ et $\delta^{18}\text{O}_c$ du MIS 5 de Vil-car-1, Chau-pl3 et Max2 (‰ PDB) avec le pourcentage de pollen de forêt méditerranéenne de la MD95-2042 (Sánchez Goñi et al., 2005), le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques et planctoniques de la carotte MD95-2042 (‰ PDB) (Sánchez Goñi et al., 1999; Sánchez Goñi et al., 2000b; Shackleton, 2000; Shackleton et al., 2002), le $\delta^{18}\text{O}_c$ de l'enregistrement composite de la grotte de Soreq (‰ PDB) (Bar-Matthews et al., 1999) et de la stalagmite CC5 de l'Antro del Corchia (Drysdale et al., 2005). M1: Mélisey I, M2: Mélisey II ; m : événement de Montaigu. Les pointillés correspondent à des propositions de corrélations.

V-4-3 Les variations climatiques du MIS 5d au MIS 5a

V-4-3-1 Les épisodes froids des MIS 5d et MIS 5c

La croissance de Max2 de la grotte de Maxange s'achève à $114,2 \pm 1,3$ ka, de façon synchrone à la coulée de calcite de la grotte d'Entrische Kirche, dans les alpes autrichiennes (Figure V. 14). L'enregistrement isotopique du carottage Vil-car-1 dans la zone argileuse est à très basse résolution du fait des difficultés d'échantillonnage, et il est possible que la composition de la calcite soit contaminée par des éléments argileux. Nous ne détaillerons donc pas cet enregistrement pour cet intervalle. En revanche, le plancher Chau-pl3 de la grotte Chauvet montre une augmentation contemporaine du $\delta^{13}\text{C}_c$ entre 114,7 et $113,4 \pm 3,9$ ka de +2 ‰, suggérant une réduction de l'activité bio-pédologique. Ce premier refroidissement est probablement relié au C25 (Figure V. 14). Un second refroidissement (C24) est marqué dans l'enregistrement de Chau-pl3 par une augmentation de +2,5 ‰ (+3,6 ‰ entre les extremas) en $\delta^{13}\text{C}_c$ et de +0,9 ‰ en $\delta^{18}\text{O}_c$. En $\delta^{13}\text{C}_c$, cet enrichissement et l'appauvrissement à la fin de cet événement apparaissent comme étant très rapides (quelques années selon le modèle d'âge). Selon la chronologie de Chau-pl3, cet épisode froid entre 109 et 110 ka aurait été de courte durée et il a été démontré que cet événement est l'équivalent marin du Mélisey I (Shackleton et al., 2002; 2003). La chronologie précise de l'enregistrement du Grande di Monticchio place cet intervalle entre 109,5 et 107,6 ka, soit une durée d'un peu moins de 2 ka : ceci est cohérent avec nos données. Les valeurs les plus enrichies au cours de cet événement se situent juste avant le réchauffement final. Nous n'avons pas pu vérifier cela sur d'autres enregistrements car la résolution est souvent trop faible et l'enregistrement de cet événement court se résume souvent à quelques points. Entre 111,4 et 110 ka, les reconstructions de la Grande Pile indiquent une chute importante des températures de janvier de 19°C (Rousseau et al., 2006). Selon cette étude, les températures d'hiver seraient restées entre -11 et -7°C jusqu'à 101,7 ka. Entre 110,1 et 108,2 ka, le pourcentage de pollens de forêt méditerranéenne passe de 37 à 10 % dans la carotte MD95-2042 et les valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères planctoniques s'enrichissent (Sanchez-Goni et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008) (Figure V. 14 Figure V. 15). Cette détérioration largement ressentie en Europe, était donc manifestement plus importante que le C26. Ceci pourrait être relié à la débâcle d'icebergs correspondant au *Cold event* C24 (Blabon, 2000; Lehman et al., 2002; McManus et al., 1994; 1999). De plus, malgré la faible concentration d'IRD, la carotte MD04-2845 dans le golfe de Gascogne montre une forte proportion de *N. pachyderma* (s) contemporaine d'une forte chute des SST et de la forêt Atlantique (Sánchez Goñi et al., 2008).

L'épisode froid du Montaigu (Annexe A1), synchrone du *Cold event* C23, daté entre 105,7 et 102,78 ka au Lago Grande di Monticchio, aurait une durée un peu plus longue que le Mélisey I avec 2,79 ka (Brauer et al., 2007). Dans l'enregistrement de Chau-pl3, cet événement est marqué par une augmentation du $\delta^{13}\text{C}_c$ entre 108,7 et $107,8 \pm 2,8$ ka allant jusqu'à + 4,1 ‰ (Figure V. 14 et Figure V. 15). Cet intervalle de valeurs enrichies en $\delta^{13}\text{C}_c$ s'achève vers $103,6 \pm 2,8$ ka. Selon les enregistrements polliniques et les reconstructions de SST le long de la marge ibérique ainsi qu'en mer d'Alboran, dans le golfe de Gascogne et dans le sud de l'Italie, le Montaigu correspond à un refroidissement moins important que le Mélisey I (Brauer et al., 2007; Martrat et al., 2004; Sánchez Goñi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). Pourtant, l'enrichissement en $\delta^{13}\text{C}_c$ dans l'enregistrement de Chau-pl3 est plus important pour le Montaigu que le Mélisey I. Par ailleurs cette augmentation abrupte du $\delta^{13}\text{C}_c$

est synchrone d'une discontinuité pétrographique. On passe en effet d'une calcite globalement blanche poreuse laminée à une calcite grise, riche en détritique à la stratigraphie complexe.

De plus, à partir de cette discontinuité, on observe que le $\delta^{18}\text{O}_c$ est corrélé aux variations du $\delta^{13}\text{C}_c$, et qu'il montre des variations structurées bien que d'amplitude moins importante que le $\delta^{13}\text{C}_c$. Le fait que l'enrichissement en $\delta^{13}\text{C}_c$ soit de si forte amplitude alors que le refroidissement associé au Montaigu est faible, ainsi que la capacité de réponse du $\delta^{18}\text{O}_c$ aux changements climatiques pourraient donc être associés au changement de pétrographie. Entre 105 et 104 ka, la stalagmite Cou1 de la cavité de Coudoulous (250 km à l'ouest de la grotte Chauvet) montre des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ enrichies (Couchoud, 2006). La fin de cet épisode est marquée dans Cou1 par une discontinuité témoignant d'une forte sécheresse au Montaigu selon les auteurs de cette étude.

V-4-3-2 Les périodes d'améliorations climatiques des MIS 5d et MIS 5c

Entre 113,1 et 108,4 ka, les valeurs du $\delta^{13}\text{C}_c$ sont globalement plus appauvries dans l'enregistrement de Chau-pl3, par ailleurs les datations U-Th attestent d'une croissance rapide entre 109 et 110 ka (Figure V. 15). Ceci suggère qu'à cette période le climat était relativement plus chaud et plus humide que celle qu'elle suit et précède (Mélisey I (C24) et Montaigu (C23), Annexe A1). Cette période est momentanément interrompue par l'intervalle froid du Melisey I. Cette configuration d'une période de climat relativement chaud et humide brièvement interrompue par un épisode froid est également observable dans les enregistrements (1) de la grotte de Soreq, (2) du $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères planctoniques des carottes de la marge ibérique (Figure V. 15), (3) dans les pourcentages de pollens de forêt dans ces même carottes ainsi que (4) dans les pollens du Golfe de Gascogne, et (5) du Lago Grande di Monticchio (Brauer et al., 2007; Sánchez Goñi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). D'un point de vue au moins régional, il semble donc que le Mélisey I corresponde à un refroidissement court ayant eu lieu au milieu d'une phase climatique relativement clémente, bien que plus froide que le dernier interglaciaire à proprement parlé. Malgré une résolution faible et un modèle d'âge mal contraint dans la zone argileuse (entre 42 et 28 cm/sommet) du carottage Vil-car-1, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_c$ les plus faibles mesurées sur cet échantillon correspondent à cette période de temps.

De 103,6 à 99 ka, le $\delta^{13}\text{C}_c$ de Chau-pl3 montre des valeurs plus appauvries avec un pic à 100,3 ka (-8,22 ‰) suivant un premier réchauffement moins abrupt, qui pourrait correspondre au deuxième optimum du 5c. Cette période correspond à la précipitation de calcite à fabrique colonnaire ouverte dans la stalagmite Cou1 de la grotte de Coudoulous dans le Lot et résulterait d'une augmentation de la pluviométrie dans la région à la transition Montaigu/St Germain Ic (Annexe A1) (Couchoud, 2006). Avant 104 ka, la fabrique de cette stalagmite est dendritique, ce qui témoigne de conditions climatiques plus sèches. L'enregistrement du plancher Chau-pl3 s'achève à 99,5 ka par un enrichissement en $\delta^{13}\text{C}_c$ de +4,8 ‰. Aucune détérioration climatique importante synchrone de cette cessation de croissance couplée à un enrichissement en ^{13}C n'est enregistrée en Europe de l'ouest (Figure V. 14). Le début du St Germain Ic apparaît relativement plus chaud et humide comparé à la suite de cet intervalle. Cette période clémente climatiquement pourrait correspondre aux faibles valeurs du $\delta^{13}\text{C}_c$ autour de 100 ka. Un changement d'itinéraire de l'eau dans les fissures pourrait être la cause de la cessation de croissance de cet enregistrement. Une partie de la concrétion est tronquée en particulier à son sommet où figure un « poli d'ours » mais nous ignorons de combien de

millénaires cette érosion a pu amputer l'enregistrement de la concrétion. Il est donc probable que l'enregistrement s'étendait sur une plus longue période de temps avant d'être érodé.

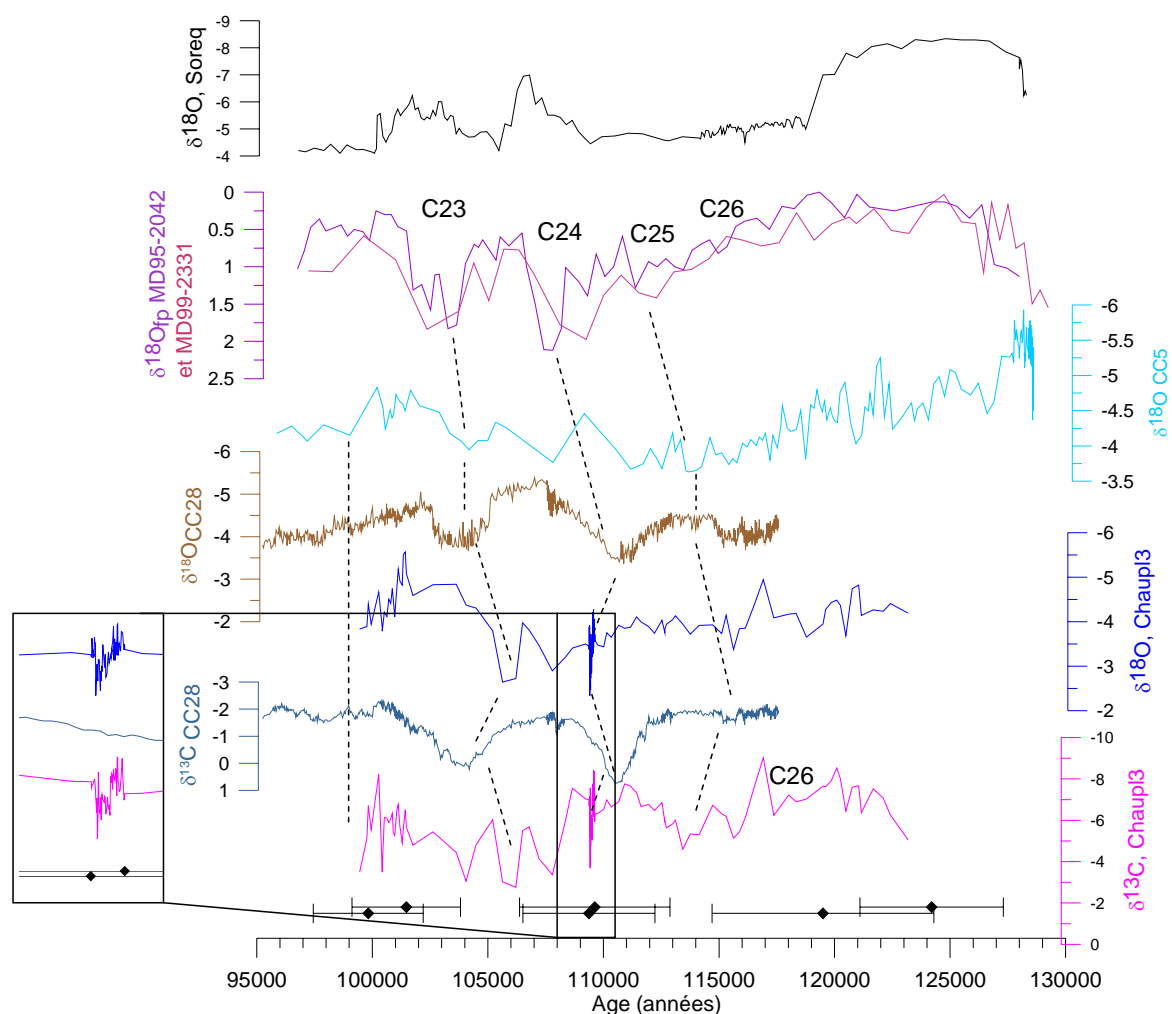


Figure V. 15 Comparaison du $\delta^{18}O_c$ et du $\delta^{13}C_c$ de Chau-pl3 avec la composition isotopique de la stalagmite CC28 (Drysdale et al., 2007), CC5 (Drysdale et al., 2005), des concrétions de la grotte de Soreq (Bar-Matthews et al., 1999) (‰ PDB) et le $\delta^{18}O$ des foraminifères planctoniques des carottes de la marge ibérique (Gouzy et al., 2004; Shackleton et al., 2002).

V-4-3-3 Le MIS 5a à Villars

Tel qu'il est enregistré dans le carottage Vil-car-1, le MIS 5a correspond à une période d'amélioration climatique sensible. En effet, les valeurs du $\delta^{13}C_c$ atteignent des valeurs très appauvries, similaires à celles atteintes au cours du Dernier Interglaciaire. Par ailleurs, le taux de croissance déduit du modèle d'âge bien que mal contraint dans cette zone du carottage, est élevé. Tout ceci suggère que cette période entre $92,7 \pm 2,7$ et $80,5 \pm 3,4$ ka, était relativement chaude et humide (Figure IV.16 et Tableau IV.1). Ceci est cohérent avec la croissance rapide de la stalagmite Cou2 de la grotte de Coudoulous (200 km au SW de la grotte de Villars) entre 93 et 80 ka, qui comprend en particulier une phase de croissance rapide entre 81 et 80 ka (Couchoud, 2006). Ceci coïncide aussi avec une augmentation de la pluviométrie enregistrée dans le Velay (+400mm) ainsi qu'avec une augmentation des pollens de forêt

méditerranéenne et Atlantique dans les carottes MD95-2042 et MD04-2845 (Cheddadi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008) (Figure V. 14). Selon l'étude des pollens dans cette région, le climat était donc « frais et humide ». Entre 84,2 et 80,3 ka, les reconstructions de températures au Lago Grande di Monticchio indique une période de températures relativement élevées, bien que légèrement plus fraîches que pour le 5c. En moyenne, la température du mois le plus froid est de l'ordre 0°C pour le 5a, tandis qu'il avoisine les 1,3°C au 5c (Allen et al., 1999). Les incertitudes du modèle d'âge pour ce tronçon nous empêchent d'entrer beaucoup plus dans les détails : les valeurs les plus appauvries de cet enregistrement du MIS 5a sur Vil-car-1 sont à 87,5 et 87,0 ka, alors que l'optimum climatique selon la végétation de la péninsule ibérique a lieu plus de 6 ka plus tard (Figure V. 14). Ceci doit être lié à notre modèle d'âge peu fiable dans cette zone (cf. § IV-1-3-3). La période correspondant à des valeurs relativement enrichies oscillant autour de -7 ‰ entre 83,8 et 82,6 ka selon la chronologie, pourrait correspondre au *cold event* C20 daté entre 77 et 79 ka (Chapman and Shackleton, 1999) et marqué par une forte augmentation de la proportion de *N. pachyderma* (*s*) dans les sédiments de la carotte MD04-2845 (Sánchez Goñi et al., 2008). L'épisode de valeurs enrichies oscillant entre -6,4 et -8,1‰ entre 92,7 et 88,6 ka correspondrait au C21. La croissance de la stalagmite s'interrompt momentanément (d12,5) à 80,5 ka. Un enrichissement de +1 ‰ est visible dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ à la fin de la croissance de ce tronçon. En nous basant sur la comparaison morphologique des profils, nous en déduisons que cela peut-être associé à une diminution de la forêt atlantique (de ~80 à moins de 20 %), ainsi qu'à une chute importante de SST dans le golfe de Gascogne, le long de la marge ibérique et en mer d'Alboran (Martrat et al., 2004; Sánchez Goñi et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008).

V-4-3-4 Conclusions sur le MIS 5 de l'optimum à l'entrée en glaciation

Malgré les difficultés d'effectuer des corrélations entre autres à cause des incertitudes associées aux modèles d'âges, l'étude comparée du plancher de la grotte de Villars, de celui de la grotte Chauvet et de la stalagmite Max2 de la grotte de Maxange, avec les enregistrements des archives voisines et contemporaines permettent de mettre en évidence plusieurs événements climatiques clé entre l'optimum du Dernier Interglaciaire et la fin du MIS 5a. Nous citons ici les événements majeurs :

- Un durcissement de la dégradation climatique marquant la fin des conditions interglaciaires entre 118 et 114 ka, marqué par une discontinuité pétrographique sur Vil-car-1, un enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_c$ de Chau-pl3, la présence de matière organique moins dégradée dans Max2. La répartition de cette dernière en lamines fluorescentes pourrait confirmer l'hypothèse d'une saisonnalité de la pluviométrie plus marquée au MIS 5d, mais les lamines sont un peu trop larges et trop individualisées pour être annuelles ;
- Les *cold events* C24 et C23 apparaissent nettement dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ de Chau-pl3 ; le C24 ou Melisey I interrompt brièvement une période au climat relativement clément de la fin de l'Eémien et du St Germain Ia dans la dénomination des pollens ; à cette période, le taux de croissance rapide du plancher suggère des conditions humides et son $\delta^{13}\text{C}_c$ relativement appauvri suggère des conditions relativement chaudes. La transition abrupte enregistrée dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ de Chau-pl3 entre le St Germain Ia et le C23/Montaigu s'accompagne d'un changement de pétrographie important qui contrôlerait le $\delta^{18}\text{O}_c$, mais ceci est encore mal compris.

- L'amélioration climatique du MIS 5a est enregistrée dans le $\delta^{13}\text{C}_c$ du carottage VILCAR-1 par un appauvrissement de plus de -3 ‰. Le taux de croissance est difficile à évaluer du fait des incertitudes sur le modèle d'âge mais il est manifestement élevé.

Ainsi, le MIS 5 hors interglaciaire est constitué d'épisodes relativement chauds et humides ($\delta^{13}\text{C}_c$ faible, taux de croissance élevé) interrompus par des phases plus froides et peut-être plus sèches ($\delta^{13}\text{C}_c$ plus enrichis, taux de croissance plus faible) associées aux débâcles d'icebergs dans l'Atlantique Nord. La proximité de l'océan joue sans doute un rôle quant à la sensibilité du $\delta^{13}\text{C}_c$ comme proxy climatique. Ces alternances s'inscrivent dans une tendance globale au refroidissement comme le suggèrent les valeurs de moins en moins appauvries des optimums des phases chaudes avec le temps, ainsi que l'état de moins en moins dégradé de la matière organique analysée dans Chau-pl3.

V-5 Le début du pénultime glaciaire

V-5-1 La variation climatique millénaire à Villars pendant le début de MIS 6

L'enregistrement de Vil-car-1 comporte une période de croissance couvrant le début du MIS 6 de $178,1 \pm 6,2$ ka à $155,8 \pm 7,8$ ka, au niveau de la discontinuité d63,5. D'après le changement de pétrographie et les datations U-Th, cette discontinuité correspond à un hiatus de croissance entre $155,8 \pm 7,8$ ka et $148,8 \pm 8,8$ ka. La comparaison avec SPECMAP (Figure V. 2), nous permet de déduire que cet intervalle de temps pendant lequel le plancher n'a pas précipité correspond aux conditions les plus extrêmes de la glaciation précédente : les conditions climatiques principalement en terme de température pour la formation des spéléothèmes à Villars n'étaient pas réunies à cette époque. La calcite de Vil-car-1 au début du MIS 6 est globalement blanche poreuse et laminée. Ce tronçon comporte néanmoins des zones plus sombres et compactes (177,2 à 178,1 ka), des zones où l'on trouve des fabriques de gours (172,3 à 177,2 ka), et une zone particulièrement riche en matériel argileux entre $177,8 \pm 6,2$ ka et $177,2 \pm 3,0$ ka (Figures IV.1 et IV.2). Par endroit, la calcite prend une teinte légèrement marron mais cela est souvent diffus aussi nous parlerons de passées plus ou moins argileuses plutôt que de discontinuité matérialisée par un liseré argileux à une cote précise.

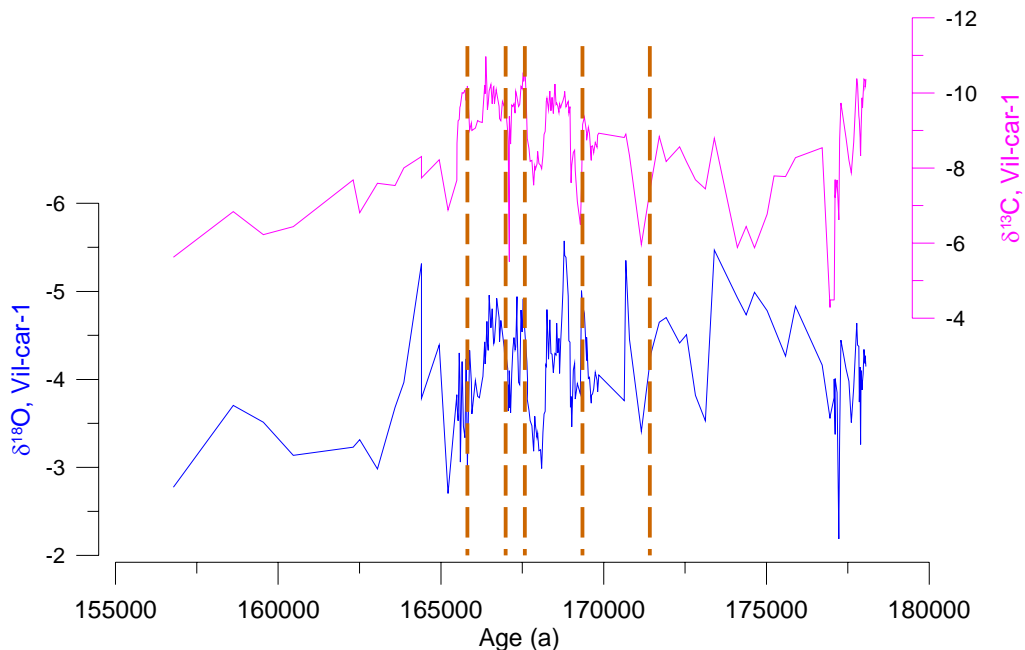


Figure V. 16 $\delta^{18}\text{O}_e$ et $\delta^{13}\text{C}_e$ (‰PDB) de Vil car-1 entre 155 et 180 ka; les pointillés marron indiquent les passées argileuses.

Bien que les incertitudes analytiques sur les datations soient relativement élevées (ce qui implique qu'il faut prendre ces chiffres avec précaution), le modèle d'âge nous permet de calculer une résolution d'un point tous les 70 ans entre 177 et 165,5 ka, et d'une quinzaine d'années entre 177,9 et 178,05 ka. Cette haute résolution permet de mettre en évidence des variations rapides du climat entre 163 et 178 ka (Figure V. 16). Nous distinguons cinq

épisodes de climat plus clément ($\delta^{13}\text{C}_c$ appauvries) entre 176,7 et 165,2 ka suivant un intervalle court de valeurs très enrichies :

- de 176,4 à 174,6 ka, soit une durée de $\sim 2,1$ ka ;
- de 174,1 à 171,2 ka, soit une durée de ~ 3 ka ;
- de 171,2 à 169,3 ka, soit une durée de $\sim 1,9$ ka ;
- de 169,3 à 167,9 ka, soit une durée de $\sim 1,4$ ka ;
- de 167,9 à 166,5ka, cet événement comporte trois optimums à 167,5, 166,5 et 165,7 ka.

Ces événements s'inscrivent dans une tendance à l'appauvrissement qui atteint son minimum à 166,5 ka. Leur durée est de quelques millénaires et les phases d'enrichissement et d'appauvrissement sont très rapides et ne durent que quelques centaines d'années. Ils correspondent à une densification du couvert végétal, ce qui témoigne d'une augmentation significative de la température mais également de la pluviométrie car le taux de croissance de ce tronçon est élevé et les figures de minigours témoignent d'une humidité importante. Les passées argileuses contemporaines des épisodes de $\delta^{13}\text{C}_c$ enrichis pourraient correspondre à plusieurs liserés argileux très fins, donc à une succession de courts hiatus (Figure IV.5). Etant donné qu'ils correspondent à des périodes de $\delta^{13}\text{C}_c$ enrichies, il semble plus probable que ces concentrations d'argile soient liées à de brèves cessations de croissance causées par des épisodes de permafrost et non pas à des dépôts de crues de la rivière souterraine.

Le $\delta^{18}\text{O}_c$ de l'eau de mer était globalement plus appauvri au cours de cet intervalle (McManus et al., 1999), cependant pour des périodes de temps si reculées, les résolutions des archives climatiques sont rarement suffisantes pour détecter des événements millénaires. Toutefois, des variations rapides de la concentration en méthane ont été observées entre 150 et 200 ka dans la carotte de glace EPICA dôme C (Louergue et al., 2008). Par ailleurs, les enregistrements des SST des carottes ODP 977 en mer d'Alboran et M23414 au large de l'Irlande mettent en évidence des irrégularités pendant le MIS 6 (Figure V. 17) et des dépôts d'IRD sont documentés vers 180 et 142 ka dans l'ODP 980 au large de la côte Ouest de l'Irlande (McManus et al., 1999). Par ailleurs, les enregistrements polliniques européens les plus longs (Bouchet/Praciaux, Valle di Castiglione, Ioannina, Tenaghi Pilippon) montrent des augmentations du pourcentage de pollens d'arbres entre 150 et 180 ka (Tzedakis et al., 1997). Tout ceci suggère une alternance de périodes plus chaudes et plus froides avec des occurrences de débâcles d'icebergs dans cet intervalle. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les conditions climatiques de la première moitié du MIS 6 entre 180 et 160 voire 150 ka, étaient suffisantes pour permettre la précipitation de spéléothèmes. Les enregistrements sont souvent courts et discontinus, indiquant que ces épisodes propices au concrétionnement étaient limités dans le temps. Le site le plus proche de Villars où de tels dépôts ont été identifiés est la grotte de Clamouse dans l'Hérault. Un épisode de concrétionnement a eu lieu entre $162,8 \pm 0,86$ ka et $168,6 \pm 2,5$ ka (Plagnes et al., 2002). Le $\delta^{13}\text{C}_c$ de cet enregistrement montre une ressemblance à celui de Vil-car-1, avec une diminution du $\delta^{13}\text{C}_c$ qui pourrait être reliée à celle enregistrée dans le carottage à 165 ka.

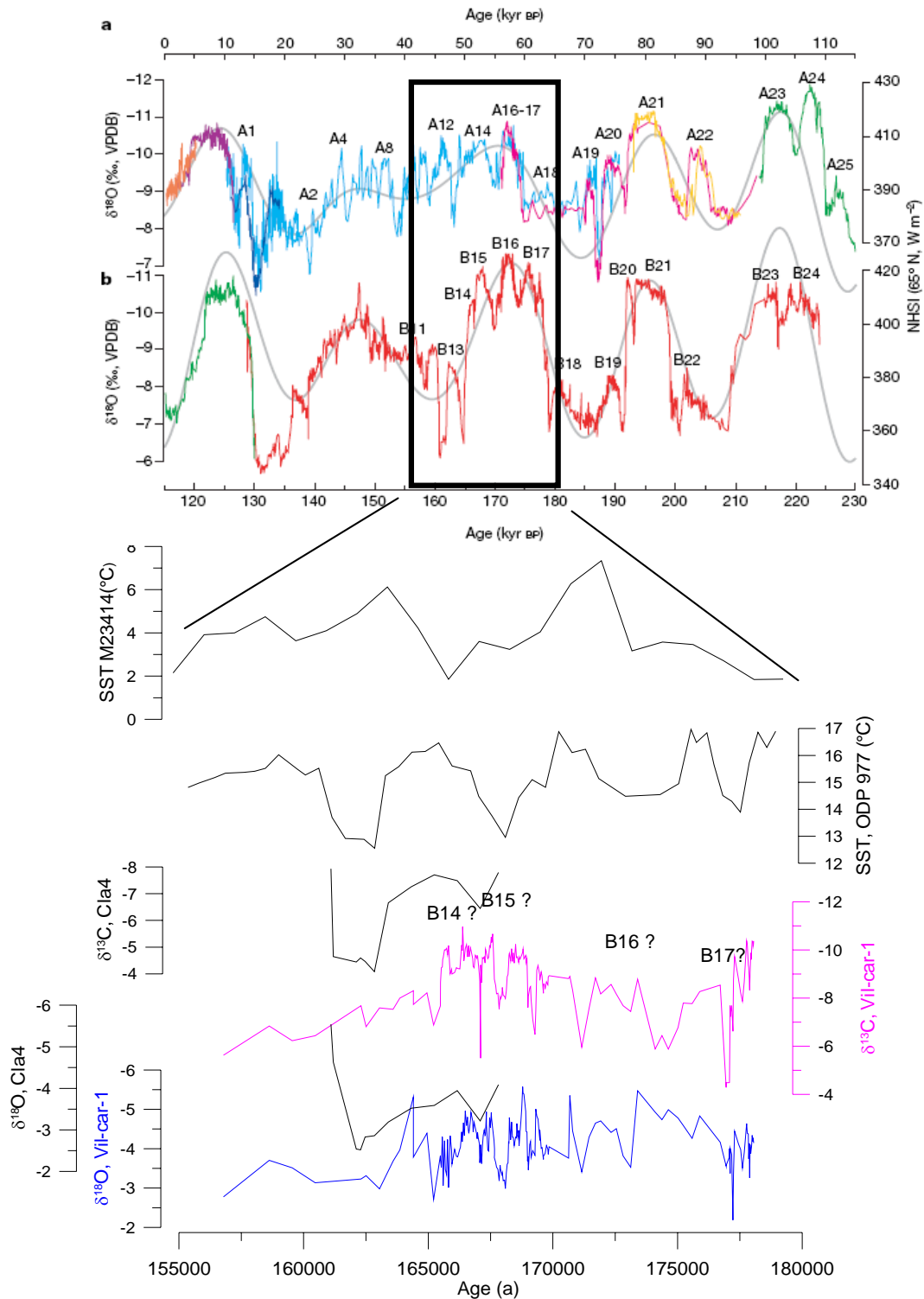


Figure V. 17 Comparaison du $\delta^{18}\text{O}_c$ et $\delta^{13}\text{C}_c$ (‰ PDB) de Vil-car-1 au MIS 6 précoce avec les enregistrements contemporains :

En bas : la stalagmite Cla4 de la grotte de Clamouse (‰ PDB) (Plagnes et al., 2002), des SST reconstruites d'hiver à partir des assemblages de foraminifères de la M23414 (Kandiano et al., 2004), et SST annuelles obtenues à partir de l'analyse des alcénones pour l'ODP977 en mer d'Alboran (Martrat et al., 2004).

En haut : Figure extraite de (Wang et al., 2008) montrant les $\delta^{18}\text{O}_c$ des stalagmites de la grotte d'Hulu/Sanbao, en rouge l'enregistrement de la stalagmite SB 11.

Compte tenu de la faible latitude à laquelle la grotte d'Hulu/Sanbao est localisée, les enregistrements de la composition des spéléothèmes du MIS 6 y sont continus et permettent d'avoir accès à une résolution fine (quelques centaines d'années). Une étude publiée récemment met en évidence des périodes d'intensification de la mousson au cours du MIS 6 (Wang et al., 2008). Au MIS 3, ces événements hautes fréquences d'intensification de la mousson sont liés aux événements de Dansgaard-Oeschger (Wang et al., 2001). Les appauvrissements liés à ces variations dans l'enregistrement de Vil-car-1 à cette époque montrent des incursions négatives d'amplitude -2 à -3 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}_c$ et de -1 à -2 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}_c$ en quelques centaines d'années selon le modèle d'âge. Cet appauvrissement est d'amplitude similaire à ce que l'on enregistre comme amplitude de variation de $\delta^{13}\text{C}_c$ pour les DO au MIS 3 et correspond à une amplitude plus élevée pour le $\delta^{18}\text{O}_c$. En nous basant sur la chronologie de ces deux enregistrements, nous avons effectué une tentative d'identification des événements d'intensification de la mousson est-asiatique dans le profil en $\delta^{13}\text{C}_c$ de Vil-car-1 (Figure V. 17) mais la morphologie des variations est très différente d'un échantillon à l'autre. La forme des interstades du MIS 6 de la grotte d'Hulu est également bien distincte de celle des interstades du MIS 3 enregistrés dans la même grotte. D'après les dates U-Th, l'enrichissement de +4,5 ‰ au tout début de l'enregistrement correspond à la fin de la transition MIS 7/MIS 6.

V-5-2 Conclusion sur la variabilité climatique millénaire au début du MIS 6

La haute résolution de l'enregistrement de Vil-car-1 nous permet de mettre en évidence des événements millénaires ayant eu lieu au début de la glaciation précédente entre 165 et 175 ka. Les variations de la composition isotopique du carottage à cette période sont d'amplitudes équivalentes voire plus importantes que les variations correspondant aux Dansgaard-Oeschger du MIS 3. La rapidité des réchauffements et des refroidissements est de même amplitude au cours des deux glaciations (soit en quelques centaines d'années). Il sera intéressant de comprendre si les différences d'amplitude des variations millénaires au MIS 3 et au MIS 6 reflètent un changement climatique plus important en termes de température et/ou pluviométrie ou si les conditions thermodynamiques (temps de dégazage, températures...) pendant la précipitation ont pu influencer sur cette amplitude. Les événements climatiques rapides du MIS 6 sont en tous les cas mieux individualisés dans l'enregistrement du plancher que ceux du MIS 3. Ceci est principalement dû au taux de croissance élevé au début du glaciaire précédent. Ceci pourrait signifier que la période était en effet plus humide que le MIS 3. La comparaison avec des enregistrements polliniques hautes résolutions et bien datés pourrait permettre de vérifier ces hypothèses.

Conclusions et perspectives

Notre travail avait pour but l'étude de l'enregistrement de diverses périodes de temps sur les derniers 200 ka, sur différents types de spéléothèmes issus de différents sites du sud de la France. Le but de ce travail était l'approfondissement de la connaissance des conditions climatiques et environnementales des périodes suivantes : le MIS 6, la Terminaison II et le Dernier Interglaciaire, ainsi que la dernière glaciation et plus particulièrement le MIS 3. Pour cette dernière période, nous cherchions à confirmer les résultats d'études antérieures et améliorer la chronologie.

Par ailleurs, la diversité de sites, de types de spéléothème impliqués et de périodes considérées a permis une avancée dans la compréhension des proxies utilisés dans les spéléothèmes.

Nous avons extrait de l'étude de la stalagmite Vil14 (Grotte de Villars), un enregistrement haute résolution de la variabilité climatique rapide d'une partie du MIS 3 (52-30 ka). Cet enregistrement permet de confirmer l'impact des cycles de Dansgaard-Oeschger sur le continent en Europe de l'ouest et d'améliorer leur chronologie en utilisant une technique de datation plus précise grâce à l'utilisation du MC-ICP-MS ($2\sigma < 0,8$ ka). Ainsi, les limites du GI 13 sont datées à $49,3 \pm 0,7$ ka (début) et $49,6 \pm 0,7$ ka (fin), celles du GI 12 à $47,6 \pm 0,7$ ka (début du réchauffement) et $44,1 \pm 0,7$ ka (refroidissement abrupt), et la fin du GI 14 à $50 \pm 0,9$ ka. De tels éléments de chronologie sont primordiaux pour permettre la comparaison des enregistrements de différentes archives et pour améliorer la compréhension des mécanismes des événements millénaires.

Par ailleurs, la comparaison du profil isotopique et de la pétrographie de la stalagmite Vil14 avec ceux de deux autres stalagmites contemporaines issues de la même grotte, au niveau de la fin des GI 14 et GI 12, nous amène à conclure que le refroidissement à la fin de ces intervalles cléments auraient été abrupts et probablement associés à de courts épisodes de permafrost. Ils coïncident avec des diminutions des SST en Atlantique Nord et en Méditerranée.

Cette étude comparative des stalagmites de la grotte de Villars au MIS 3 permet également de confirmer la tendance globale à la détérioration climatique à partir de l'optimum du DO12 et d'identifier les âges de deux événements remarquables au cours de cette dégradation. Le premier coïncide avec la fin du GI 12 ($44,1 \pm 0,7$ ka sur Vil14). A partir de cette date les amplitudes de variations du $\delta^{13}\text{C}_c$ sont plus faibles que précédemment, les structures de variations du $\delta^{13}\text{C}_c$ sont moins nettes et les taux de croissance diminuent. Le second seuil correspond à la cessation de croissance concomitante des trois concrétions vers 30 ka, synchrone d'une chute des températures de surface en Atlantique Nord et du niveau marin.

Ce travail met à jour des enregistrements du MIS 5 dans trois grottes différentes et en particulier un enregistrement spectaculaire de la Terminaison II : le carottage de plancher Vilcar-1 est la première concrétion de la grotte de Villars à enregistrer cette déglaciation et ceci non seulement par une diminution de $-5,4 \text{ ‰}$ en $\delta^{13}\text{C}_c$ mais aussi et surtout par une chute du $\delta^{18}\text{O}_c$ de $-5,3 \text{ ‰}$. Ce plancher est la première concrétion de la grotte de Villars à montrer une telle amplitude de variation de ce proxy. Une diminution similaire du $\delta^{18}\text{O}_c$ est observée dans les spéléothèmes de la grotte de Soreq en Israël. Afin de comprendre la similitude de ces signaux, nous avons réalisé des analyses complémentaires visant à mieux comprendre le comportement du $\delta^{18}\text{O}_c$.

La confrontation des résultats des analyses du Δ_{47} et de la composition isotopique des inclusions fluides de cette période permet la mise en évidence d'effets cinétiques pendant la précipitation du spéléothème qui, de plus, aurait été plus important en période glaciaire qu'interglaciaire.

L'amplitude du réchauffement entre la fin du MIS 6 et l'optimum du MIS 5e est estimée à une douzaine de degrés. Cette valeur corrigée de l'effet cinétique a été obtenue en utilisant la confrontation des résultats de ces analyses couplée à de la modélisation basée sur des mesures isotopiques d'eaux de percolation et de Δ_{47} de calcite modernes de la grotte de Villars.

Un autre résultat majeur est la mise en évidence de la stabilité de la composition de l'eau d'infiltration au cours de cette déglaciation. Si ces résultats pionniers s'avèrent confirmés par la suite, ceci implique que la diminution du $\delta^{18}\text{O}_c$ serait essentiellement la conséquence de l'augmentation de la température à l'intérieur de la grotte, en lien avec celle de la température de l'air à l'extérieur de la grotte. Une modélisation simple transférant le comportement moderne de la composition isotopique de la pluie en fonction de la température aux conditions modélisées du MIS 6 et du MIS 5, faisant entre autre intervenir un gel saisonnier au MIS 6, montre qu'une telle constance du $\delta^{18}\text{O}_{dw}$ est compatible avec une amplitude de réchauffement de 12°C, conséquence de la compensation des divers facteurs jouant sur ce paramètre.

En ne considérant uniquement que le $\delta^{18}\text{O}$ des inclusions fluides et du carbonate, l'amplitude de température entre la fin MIS 6 et l'optimum du MIS 5e calculée grâce aux formules d'équilibre isotopique, est d'une vingtaine de degrés. Compte tenu des estimations de température au Dernier Interglaciaire, une telle amplitude de réchauffement paraît excessive. Cette surestimation est probablement liée à la précipitation hors équilibre du plancher dans cette zone.

Contrairement à ce qui a été observé dans le carottage de plancher Vil-car-1 à Villars, l'enregistrement de cette transition climatique majeure est d'amplitude bien moindre dans les profils isotopiques de la stalagmite de Max2 (grotte de Maxange), distante de seulement quelques dizaines de kilomètres. La Terminaison II n'est pas non plus enregistrée par un appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}_c$ aussi spectaculaire dans les autres spéléothèmes couvrant cette période : BDinf (Charente) et CC5 (Italie). Il se pourrait donc que ce fort appauvrissement du $\delta^{18}\text{O}_c$ de Vil-car-1, qui compte néanmoins un homologue proche géographiquement et de la même amplitude à Soreq en Israël, soit lié à une combinaison bien particulière de paramètres en terme d'amplitude de réchauffement et de propriétés intrinsèques du système hydrologique de la grotte.

Nous en avons déduit que les caractéristiques des sites karstiques ainsi que leur localisation géographique (altitude, distance à l'océan...) semblent jouer un rôle important sur le signal isotopique des concrétions. Une bonne compréhension du fonctionnement du signal moderne est donc primordiale pour pouvoir interpréter les signaux dans le passé.

La comparaison des enregistrements du reste du MIS 5 dans les planchers Vil-car-1 et Chau-pl3 (grotte Chauvet), nous permet de voir que les épisodes de débâcles d'icebergs documentés dans l'Atlantique Nord (*Cold events* et refroidissement Mid-Eémien) sont associés à des refroidissements suffisamment important pour être enregistrés par un enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_c$ de 2 à 4 ‰ dans la concrétion de l'Ardèche (Chau-pl3), et par une cessation de croissance du plancher de Villars, en Dordogne, beaucoup plus proche de l'Atlantique, et donc plus sensible. Il semble donc exister une différence de sensibilité au refroidissement dans l'Atlantique entre ces deux sites. Cette différence de comportement associée aux événements froids avait déjà été observée pour le Younger Dryas.

Les données U-Th de Chau-pl3 attestent d'un fort taux de croissance au cours du MIS 5d entre 109 et 110 ka. Ceci semble indiquer que cette période était particulièrement humide, au moins de part et d'autre du C24.

L'analyse de la base du plancher stalagmitique de la grotte de Villars fournit un enregistrement haute résolution de la première partie du MIS 6. L'enregistrement en $\delta^{13}\text{C}_c$, et dans une moindre mesure en $\delta^{18}\text{O}_c$, montrent pour la première fois dans la région des variations climatiques millénaires entre 165 et 175 ka. Celles-ci peuvent être reliées aux événements de type Dansgaard-Oeschger détectés récemment dans les concrétions du sud de la Chine.

Au cours de cette étude, nous avons également pu constater que si la possibilité de dater les spéléothèmes de façon absolue est reconnue, l'établissement de la chronologie peut être très complexe. Grâce à une étude sur l'origine du Th détritique et sur la valeur de son rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), nous corrigerons désormais les datations de la grotte de Villars avec plus de justesse. Sous réserve que l'argile soit le principal contaminant et que sa composition isotopique soit constante dans le temps, cette démarche pourrait être étendue à d'autres sites. Nous avons également pu constater qu'il pourrait exister des ouvertures du système géochimique dans les spéléothèmes mais qu'elles sont potentiellement identifiables grâce à la confrontation des données des analyses U-Th et de Ra.

De nombreuses perspectives sont envisageables à l'issue de ce travail.

Les résultats de la composition des inclusions fluides et du Δ_{47} de la calcite des spéléothèmes sont particulièrement prometteurs mais sont encore au stade expérimental et devront être confirmés. Toutefois, leur combinaison pourrait devenir à terme le moyen de détecter une précipitation hors équilibre isotopique et éventuellement de corriger de l'effet cinétique, grâce au vecteur de correction modélisé, qui, aujourd'hui est encore expérimental et basé sur des observations faites aujourd'hui dans la grotte de Villars (travail en cours M. Darëon, W. Guo, D. Genty et D. Blamart, LSCE-Caltech). En autorisant le calcul de paléotempératures à partir de nombreux spéléothèmes, la combinaison de ces deux méthodes et du vecteur de correction de l'effet cinétique pourrait permettre d'enrichir significativement la base de données de paléotempératures, et une meilleure compréhension des impacts des événements climatiques en terme d'amplitude.

Jusqu'à présent la question d'effets cinétiques liés à une précipitation hors équilibre était souvent négligée, d'une part à cause de la difficulté de leur mise en évidence et d'autre part car on ne cherchait pas à quantifier le signal climatique. Avec les améliorations des techniques (Δ_{47} de la calcite, composition isotopique des inclusions fluides) les quantifications climatiques deviennent possibles et doivent tenir compte des effets cinétiques qui semblent fréquents.

Concernant les échantillons étudiés dans ce travail, il sera intéressant de réaliser d'autres analyses du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ des inclusions fluides du carottage Vil-car-1 autour de la Terminaison II afin de confirmer cette constance de la composition de l'eau de percolation dans le temps. La mesure du $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$ des inclusions fluides sur la stalagmite Max2 pourrait permettre de mieux comprendre pourquoi celle-ci n'a pas réagi à l'avant-dernière déglaciation de la même façon que Vil-car-1. Ceci pourrait également être testé sur Vil14 où le $\delta^{18}\text{O}_c$ montre une variation de

très faible amplitude alors que les changements de température sont importants, ou dans les concrétions de la grotte Chauvet, comme Chau-pl3 où la variabilité significative et structurée du $\delta^{18}\text{O}_c$ est plus systématique qu'elle ne l'a été à Villars jusqu'à présent.

Enfin, ce travail a apporté des réponses à certaines questions sur la variabilité climatique mais en soulève également beaucoup (différence de sensibilité des sites, occurrence de déséquilibre isotopique, évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau d'infiltration dans le sud de la France au cours des transitions climatiques majeures). Afin d'y répondre, nous proposons:

- d'établir une stratégie d'échantillonnage en fonction du type de spéléothème, de sa teneur U, de la localisation et des propriétés du site et d'améliorer la connaissance du karst par un suivi thermique et des compositions isotopiques et géochimiques des eaux et de la calcite modernes et des facteurs environnementaux ;

- de développer des méthodes de quantification de la température via la calibration des signaux isotopiques et géochimiques (Δ_{47} de la calcite, composition isotopique des eaux de percolation) sur des dépôts modernes des grottes et issus de précipitations *in vitro*.

Bibliographie

- Adkins, J.F. and Schrag, D.P., 2001. Pore fluid constraints on deep ocean temperature and salinity during the last glacial maximum. *Geophysical Research Letters*, 28(5): 771-774.
- Affek, H.P. and Eiler, J.M., 2006. Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(1): 1-12.
- Allen, J.R.M., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H.-W., Huntley, B., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S. and Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature*, 400: 740-743.
- Allen, J.R.M. and Huntley, B., submitted. Last Interglacial paleovegetation, paleoenvironments and chronology: a new record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy. *Quaternary Science Reviews*.
- Baker, A., Smart, P.L., Edwards, R.L. and Richards, D.A., 1993. Annual growth banding in a cave stalagmite. *Nature*, 364: 518-520.
- Baker, A., Genty, D. and Smart, P.L., 1998. High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths. *Geology*, 26(10): 903-906.
- Baker, A. and Genty, D., 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology*, 217(1-2): 19-34.
- Baker, A.S.P.L.E.R.L., 1996. Mass spectrometric dating of flowstones from Stump Cross Caverns and Lancaster Hole, Yorkshire: Palaeoclimate implications. *Journal Of Quaternary Science*.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A. and Wasserburg, G.J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters*, 166(1-2): 85-95.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A. and Kaufman, A., 2000. Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq cave, Israel. *Chemical Geology*, 169: 145-156.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., M., G., A., M. and Ch.J., H., 2003. Sea-Land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 67(17): 3181-3199.
- Barbante, C., Barnola, J.M., Becagli, S., Beer, J., Bigler, M., Boutron, C., Blunier, T., Castellano, E., Cattani, O., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Debret, M., Delmonte, B., Dick, D., Falourd, S., Faria, S., Federer, U., Fischer, H., Freitag, J., Frenzel, A., Fritzsche, D., Fundel, F., Gabrielli, P., Gaspari, V., Gersonde, R., Graf, W., Grigoriev, D., Hamann, I., Hansson, M., Hoffmann, G., Hutterli, M.A., Huybrechts, P., Isaksson, E., Johnsen, S., Jouzel, J., Kaczmarzka, M., Karlin, T., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Kohno, M., Lambert, F., Lambrecht, A., Lambrecht, A., Landais, A., Lawer, G., Leuenberger, M., Littot, G., Loulergue, L., Luthi, D., Maggi, V., Marino, F., Masson-Delmotte, V., Meyer, H., Miller, H., Mulvaney, R., Narcisi, B., Oerlemans, J., Oerter, H., Parrenin, F., Petit, J.R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Rothlisberger, R., Ruth, U., Rybak, O., Severi, M., Schmitt, J., Schwander, J., Siegenthaler, U., Siggaard-Andersen, M.L., Spahni, R., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Traversi, R., Udisti, R., Valero-Delgado, F., van den Broeke, M.R., van de Wal, R.S.W., Wagenbach, D., Wegner, A., Weiler, K., Wilhelms, F., Winther, J.G., Wolff, E. and Members, E.C., 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature*, 444(7116): 195-198.

- Bard, E., Delaygue, G., Rostek, F., Antonioli, F., Silenzi, S. and Schrag, D.P., 2002. Hydrological conditions over the western Mediterranean basin during the deposition of the cold Sapropel 6 (ca. 175 kyr BP). *Earth and Planetary Science Letters*, 202: 481-494.
- Beaulieu, J.L.d., Guiot, J., and Reille, M., 1991. Long European pollen records and quantitative reconstruction of the last climatic cycle. In Goodess C.M. and J.P. Palutikof (eds) "Future Climatic Change and Radioactive Waste Disposal", Norwich 1989, NIREX", NSS/R257: 116-136.
- Begemann, F., Ludwig, K.R., Lugmair, G.W., Min, K., Nyquist, L.E., Patchett, P.J., Renne, P.R., Shih, C.Y., Villa, I.M. and Walker, R.J., 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(1): 111-121.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M.L., Orchard, J., Grootes, P., Mayewski, P.A. and Meese, D.A., 1994. Climate Correlations between Greenland and Antarctica during the Past 100,000 Years. *Nature*, 372(6507): 663-666.
- Bischoff, J.L. and Fitzpatrick, J.A., 1991. U-Series Dating of Impure Carbonates - an Isochron Technique Using Total-Sample Dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55(2): 543-554.
- Blabon, E., 2000. Variabilité climatique et circulation thermohaline dans l'Océan Atlantique Nord et en Mer de Norvège au cours du Quaternaire Supérieur. Thèse de doctorat : Université Paris XI.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U. and Johnsen, S.J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate during the last glacial. *Nature*, 394: 739-743.
- Blunier, T. and Brook, E.J., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science*, 291(5501): 109-112.
- Blyth, A.J., Baker, A., Collins, M.J., Penkman, K.E.H., Gilmour, M.A., Moss, J.S., Genty, D. and Drysdale, R.N., 2008. Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews*, 27(9-10): 905-921.
- Bolton, L., 2004. The application of excitation-emission fluorescence spectrophotometry to the monitoring of dissolved organic matter in upland catchments in the UK. Unpublished Ph.D Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK.
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W., Labeyrie, L., Mcmanus, J., Andrews, J., Huon, S., Jantschik, R., Clasen, S., Simet, C., Tedesco, K., Klas, M., Bonani, G. and Ivy, S., 1992. Evidence for Massive Discharges of Icebergs into the North-Atlantic Ocean during the Last Glacial Period. *Nature*, 360(6401): 245-249.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., Mcmanus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J. and Bonani, G., 1993. Correlations between Climate Records from North-Atlantic Sediments and Greenland Ice. *Nature*, 365(6442): 143-147.
- Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I.J., Somogyi, A. and Susini, J., 2007. Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(6): 1494-1512.
- Bortolami, G.C., Ricci, B., Susella, G.F. and Zuppi, G.M., 1979. Hydro-Geochemistry of the Corsaglia Valley, Maritime Alps, Piedmont, Italy. *Journal of Hydrology*, 44(1-2): 57-79.
- Bourges, F., Mangin, A. and d'Hulst, D., 2001. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: the example of the Aven d'Orgnac (Ardeche). *Comptes Rendus De L*

- Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes, 333(11): 685-692.
- Bradley, R.S., 1999. Paleoclimatology. Reconstructing climates of the quaternary. in: R.Dmivoska and J.R. Holton (Eds); International geophysics series, 64(2).
- Brauer, A., Mingram, J., Frank, U., Gunter, C., Schettler, G., Wulf, S., Zolitschka, B. and Negendank, J.F.W., 2000. Abrupt environmental oscillations during the Early Weichselian recorded at Lago Grande di Monticchio, southern Italy. *Quaternary International*, 73-4: 79-90.
- Brauer, A., Allen, J.R.M., Mingram, J., Dulski, P., Wulf, S. and Huntley, B., 2007. Evidence for last interglacial chronology and environmental change from Southern Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(2): 450-455.
- Broecker, W.S., 1998. Paleocean circulation during the last deglaciation: A bipolar seesaw? *Paleoceanography*, 13(2): 119-121.
- Burns, S.J., 2004. Corrections and clarifications on "Indian Ocean climate and an absolute chronology over Dansgaard/Oeschger events 9 to 13" by Burns et al., *Science*, 5 sept. 2003. *Science*, 305: 1567.
- Burns, S.J., Fleitmann, D., Matter, A., Kramers, J., Al-Subbary, A.A., 2003. Indian Ocean Climate and an Absolute Chronology over Dansgaard/Oeschger Events 9 to 13. *Science*, 301: 1365-1367.
- Cabrol, P., 1978. Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du sud de la France - Morphologie, genèse, diagenèse. Thèse, CERGA Montpellier
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F., Flores, J.A. and N., S., 1999. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alborean Sea paleotemperatures. *Paleoceanography*, 14: 698-705.
- Causse, C. and Vincent, J.-S., 1989. Th/U disequilibrium dating of Middle and Late Pleistocene wood and shells from Banks and Victoria islands, Arctic Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 26: 2718-2723.
- Chapman, M.R. and Shackleton, N.J., 1999. Global ice-volume fluctuations, North Atlantic ice-rafting events, and deep-ocean circulation changes between 130 and 70 ka. *Geology*, 27(9): 795-798.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.M., Schwander, J. and Stauffer, B., 1993. Synchronous Changes in Atmospheric CH₄ and Greenland Climate between 40-Kyr and 8-Kyr Bp. *Nature*, 366(6454): 443-445.
- Chauvet, J.M., Brunel-Deschamps, E. and Hillaire, C., 1995. La grotte Chauvet. Seuil, 115 pp.
- Cheddadi, R., Mamakowa, K., Guiot, J., de Beaulieu, J.L., Reille, M., Andrieu, V., Granoszewski, W. and Peyron, O., 1998. Was the climate of the Eemian stable? A quantitative climate reconstruction from seven European pollen records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 143: 73-85.
- Cheddadi, R., de Beaulieu, J.L., Jouzel, J., Andrieu-Ponel, V., Laurent, J.M., Reille, M., Raynaud, D. and Bar-Hen, A., 2005. Similarity of vegetation dynamics during interglacial periods. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(39): 13939-13943.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A. and Asmerom, Y., 2000. The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, 169(1-2): 17-33.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Wan, Y.J., Ko, X.G., Ming, Y.F., Kelly, M.J., Wang, X.F., Gallup, C.D. and Liu, W.G., 2006. A penultimate glacial monsoon record from Hulu Cave and two-phase glacial terminations. *Geology*, 34(3): 217-220.
- Christian, G.D., 1994. Analytical chemistry. Wiley, New York: p11.

- Cléroux, C., 2007. Variabilité au cours des derniers 20 000 ans de l'hydrologie de l'Atlantique Nord et de l'activité du Gulf Stream à partir de la composition de l'oxygène et de la composition en éléments en trace des foraminifères planctoniques profonds. Thèse de l'Université Paris XI.
- Combourieu-Nebout, N., Turon, J.L., Zahn, R., Capotondi, L., Londeix, L. and Pahnke, K., 2002. Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the past 50 k.y. *Geology*, 30(10): 863-866.
- Condomines, M., Brouzes, C. and Rihs, S., 1999. Radium and its daughters in hydrothermal carbonates from Auvergne (French Massif Central): origin and dating applications. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 328(1): 23-28.
- Cortijo, E., Duplessy, J.C., Labeyrie, J., Leclaire, H., Duprat, J. and van Weering, T.C.E., 1994. Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic ocean preceding continental ice-sheet growth. *Nature*, 372: 446-449.
- Couchoud, I., 2006. Etude pétrographique et isotopique de spéléothèmes du sud-ouest de la France formés en contexte archéologique; contribution à la connaissance des paléoclimats régionaux du de isotopique 5. Thèse de l'Université Bordeaux 1.
- Craig, H., 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: Tongiorgi E. (Ed), stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures, Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa: 166-182.
- Crucifix, M. and Loutre, M.F., 2002. Transient simulations over the last interglacial period (126-115 kyr BP): feedback and forcing analysis. *Climate Dynamics*, 19(5-6): 417-433.
- Daeron, M., Guo, W., Eiler, J., Genty, D., Wainer, K., Affek, H., Vonhof, H. and Blamart, D., 2008. Absolute speleo-thermometry, using clumped isotope measurements to correct for kinetic isotope fractionations induced by CO₂ degassing. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(12): A193-A193.
- Dansgaard, W., Clausen, H.B., Gundestrup, N., Hammer, C.U., Johnsen, S.F., Kristinsdottir, P.M. and Reeh, N., 1982. A New Greenland Deep Ice Core. *Science*, 218(4579): 1273-1277.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdottir, A.E., Jouzel, J. and Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, 364: 218-220.
- de Beaulieu, J.L. and Reille, M., 1992. Long Pleistocene pollen sequence from the Velay Plateau (Massif Central, France). I Ribains maar. *Vegetation History and Archaeobotany*, 1: 233-242.
- Delannoy, J.J., Debar, E., Ferrier, C., Kervazo, B. and Perrette, Y., 2001. Contribution de la cartographie morphologique souterraine dans l'étude spéléogénique de la grotte Chauvet. Premiers éléments spéléogéniques et implications paléogéographiques, préhistoriques et paléontologiques *Quaternaire*, 12: 235-248.
- Delorme, G., 2004. Visiter les grottes de Maxange. Edition du Sud-Ouest.
- Dennis, P.F., Rowe, P.J. and Atkinson, T.C., 2001. The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(6): 871-884.
- Denniston, R.F., Gonzalez, L.A., Asmerom, Y., Reagan, M.K. and Recelli-Snyder, H., 2000a. Speleothem carbon isotopic records of Holocene environments in the Ozark Highlands, USA. *Quaternary International*, 67: 21-27.

- Denniston, R.F., Gonzalez, L.A., Asmerom, Y., Sharma, R.H. and Reagan, M.K., 2000b. Speleothem evidence for changes in Indian summer monsoon precipitation over the last similar to 2300 years. *Quaternary Research*, 53(2): 196-202.
- Dorale, J.A., Edwards, R.L. and Onac, B.P., 2002. Stable isotopes as environmental indicators in speleothems. In: Y. Daoxian and Z. Cheng (Editors), *Karst Processes and the Carbon Cycle*, Final report of IGCP379. Geological Publishing House, Beijing, China, pp. 107-120.
- Dreybrodt, W., 1980. Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems. *Chemical Geology*, 29: 89-105.
- Drysdale, R.N., Zanchetta, G., Hellstrom, J.C., Fallick, A.E. and Zhao, J.X., 2005. Stalagmite evidence for the onset of the Last Interglacial in southern Europe at 129 +/- 1 ka. *Geophysical Research Letters*, 32(24): -.
- Drysdale, R.N., Zanchetta, G., Hellstrom, J.C., Fallick, A.E., McDonald, J. and Cartwright, I., 2007. Stalagmite evidence for the precise timing of North Atlantic cold events during the early last glacial. *Geology*, 35(1): 77-80.
- Dulinski, M. and Rozanski, K., 1990. Formation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model. *Radiocarbon*, 32(1): 7-16.
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Ku, T.L. and Wasserburg, G.J., 1987. Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals. *Science*, 236: 547-553.
- Eiler, J.M. and Schauble, E., 2004. (Oco)-O-18-C-13-O-16 in Earth's Atmosphere. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(23): 4767-4777.
- Eiler, J.M., 2007. "Clumped-isotope" geochemistry - The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3-4): 309-327.
- Elliot, M., Labeyrie, L., Bond, G., Cortijo, E., Turon, J.L., Tisnerat, N. and Duplessy, J.C., 1998. Millennial-scale iceberg discharges in the Irminger Basin during the last glacial period: Relationship with the Heinrich events and environmental settings. *Paleoceanography*, 13(5): 433-446.
- Emiliani, C., 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology*, 63: 538-578.
- Emrich, K. and Vogel, J.C., 1970. Carbon Isotope Fractionation during Precipitation of Calcium Carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 8(5): 363-&.
- EPILOG, 2000. International Workshop Global Ice Sheets and Sea Level during the Last Glacial Maximum.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y.M., McDermott, F. and Spiro, B., 2000. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology*, 166(3-4): 255-269.
- Fairchild, I.J., Frisia, S., Borsato, A. and Tooth, A.F., 2006. Speleothems. in: *Geochemical sediments and landscapes* (Ed. Nash, D.J. and McLaren, S.J.).
- Fantidis, J. and Ehhalt, D.H., 1970. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites: evidence of non-equilibrium isotopic fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 10: 136-144.
- Finch, A.A., Shaw, P.A., Holmgren, K. and Lee-Thorp, J., 2003. Corroborated rainfall records from aragonitic stalagmites. *Earth and Planetary Science Letters*(215): 265-273.
- Fornaca-Rinaldi, G., Panichi, C. and Tongiorgi, E., 1968. Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth and Planetary Science Letters*, 4: 321-324.

- Frank, N., Turpin, L., Cabioch, G., Blamart, D., Tressens-Fedou, M., Colin, C. and Jean-Baptiste, P., 2006. Open system U-series ages of corals from a subsiding reef in New Caledonia: Implications for sea level changes, and subsidence rate. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3-4): 274-289.
- Frappier, 2006. Empirical orthogonal function analysis of multivariate stalagmite trace element data: detecting the 1982 El Chichon volcanic eruption. Karst waters institute special publication.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. in: M. Fleisher (Ed.) *Data of geochemistry*, U.S. Geological Survey Professional Paper: 440.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J. and McDermott, F., 2000. Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5): 1183-1196.
- Frohlich, C. and Lean, J., 1998. The Sun's total irradiance: Cycles, trends and related climate change uncertainties since 1976. *Geophysical Research Letters*, 25(23): 4377-4380.
- Fronval, T., Jansen, E., Hafliðason, H. and Sejrup, H.P., 1998. Variability in surface and deep water conditions in the nordic seas during the Last Interglacial period. *Quaternary Science Reviews*, 17: 963-985.
- Gascoyne, M., 1978. Trace element in Calcite-the only cause of speleothem colour. *National speleological Society Bulletin*, 5(40): 98.
- Gascoyne, M., 1983. Trace element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology*, 61: 213-222.
- Genty, D., 1992. Les spéléothèmes du tunnel de Godarville (Belgique) - Un exemple exceptionnel de concrétionnement moderne - Intérêt pour l'étude de la cinétique de la précipitation de la calcite et de sa relation avec les variations d'environnement. *Spéléochronos*, 4: 3-29.
- Genty, D., 1993. Mise en évidence d'alternances saisonnières dans la structure interne des stalagmites. Intérêt pour la reconstitution des paléoenvironnements continentaux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II*, 317: 1229-1236.
- Genty, D. and Quinif, Y., 1996. Annually laminated sequences in the internal structure of some belgian stalagmites - importance for paleoclimatology. *Journal of Sedimentary Research*, 66(1): 275-288.
- Genty, D., Baker, A. and Barnes, W., 1997. Comparison of annual luminescent and visible laminae in stalagmites. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 325(3): 193-200.
- Genty, D. and Massault, M., 1997. Bomb ^{14}C recorded in laminated speleothems : calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon*, 39(1): 33-48.
- Genty, D., Vokal, B., Obelic, B. and Massault, M., 1998. Bomb C-14 time history recorded in two modern stalagmites - importance for soil organic matter dynamics and bomb C-14 distribution over continents. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(3-4): 795-809.
- Genty, D. and Massault, M., 1999a. Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France - Modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1537-1548.
- Genty, D. and Massault, M., 1999b. Intérêt de l'analyse ^{14}C en spectrométrie de masse pas accélération (AMS) dans les spéléothèmes. *Spéléochronos*, 10: 19-32.
- Genty, D., Massault, M., Gilmour, M., Baker, A., Verheyden, S. and Kepens, E., 1999. Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS ^{14}C and TIMS U/Th ages on two Holocene stalagmites. *Radiocarbon*, 41(3): 251-270.
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E. and Hamelin, B., 2001a. Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing

- of soil organic matter. Implication for ^{13}C variation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(20): 3443-3457.
- Genty, D., Baker, A. and Vokal, B., 2001b. Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology*, 176(1-4): 191-212.
- Genty, D., Plagnes, V., Causse, C., Cattani, O., Stievenard, M., Falourd, S., Blamart, D., Ouahdi, R. and Van-Exter, S., 2002. Fossil water in large stalagmite voids as a tool for paleoprecipitation stable isotope composition reconstitution and paleotemperature calculation. *Chemical Geology*, 184: 83-95.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J. and Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, 421: 833-837.
- Genty, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Valladas, H., Blamart, D., Massault, M., Geneste, J.M. and Clottes, J., 2004. Datations U/Th (TIMS) et ^{14}C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardeche, France) : intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *Comptes Rendus PALEVOL*, 3: 629-642.
- Genty, D., Combourieu -Nebout, N., Hatte, C., Blamart, D., Ghaleb, B. and Isabello, L., 2005. Rapid climatic changes of the last 90 kyr recorded on the European continent. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(10-11): 970-982.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., Zouari, K., Chkir, N., Hellstrom, J., Wainer, K. and Bourges, F., 2006. Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African delta C-13 stalagmite profiles - comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews*, 25(17-18): 2118-2142.
- Genty, D., 2008. Paleoclimate Research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology*, 37(3): 173-191.
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E. and Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7): 906-910.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W.F., Schauble, E.A., Schrag, D. and Eller, J.M., 2006. C-13-O-18 bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(6): 1439-1456.
- Gouzy, A., Malaizé, B., Pujol, C. and Charlier, K., 2004. Climatic "pause" during Termination II identified in shallow and intermediate waters off the Iberian margin. *Quaternary Science Reviews*, 23: 1523-1528.
- Groote, P.M., Stuiver, M., White, J.W.C., Johnsen, S. and Jouzel, J., 1993. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature*, 366: 552-554.
- Grousset, F.E., Labeyrie, L., Sinko, J.A., Cremer, M., Bond, G., Duprat, J., Cortijo, E. and Huon, S., 1993. Patterns of ice-rafted detritus in the glacial North Atlantic (40-55°N). *Paleoceanography*, 8(2): 175-192.
- Gruger, E., 1979. Grande Pile Peat Bog - Continuous Pollen Record for the Last 140,000 Years - Comment. *Quaternary Research*, 12(1): 152-153.
- Guggenberger, G. and Zech, W., 1994. Composition and Dynamics of Dissolved Carbohydrates and Lignin-Degradation Products in 2 Coniferous Forests, Ne Bavaria, Germany. *Soil Biology & Biochemistry*, 26(1): 19-27.
- Guiot, J., 1990. Methodology of the Last Climatic Cycle Reconstruction in France from Pollen Data. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 80(1): 49-69.
- Guo, W., Daeron, M., Niles, P., Genty, D., Kim, S.T., Vonhof, H., Affek, H., Wainer, K., Blamart, D. and Eiler, J., 2008. C-13-O-18 bonds in dissolved inorganic carbon:

- Implications for carbonate clumped isotope thermometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(12): A336-A336.
- Harmon, R.S., Thompson, P., Schwarcz, H.P. and Ford, D.C., 1975. Uranium-series dating of speleothems. *Speleological Soc. Bull.*, 37(2): 21-33.
- Harting, P., 1874. De bodem van het Eemdal. *Versl. Med. Kon. Akad. Wetensch*, 8(2).
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, 29: 142-152.
- Hellstrom, J. and McCulloch, M., 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New-Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 179: 287-297.
- Hemming, S.R., 2004. Heinrich events: Massive late pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. *Reviews of Geophysics*, 42(1): -.
- Hendy, C.H. and Wilson, A.T., 1968. Palaeoclimatic Data from Speleothems. *Nature*, 219(5149): 48-&.
- Hendy, C.H., 1971. The isotopic geochemistry of speleothems - I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 801-824.
- Hill, C. and Forti, P., 1997. Cave minerals of the world. National speleological society, Huntsville, Alabama, USA(2nd edition): 463p.
- Hoffmann, D.L., Prytulak, J., Richards, D.A., Elliott, T., Coath, C.D., Smart, P.L. and Scholz, D., 2007. Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 264(2-3): 97-109.
- Holmgren, K., Lee-Thorp, J.A., Cooper, G.R., Lundblad, K., Partridge, T.C., Scott, L., Sitaldeen, R., Talma, A.S. and Tyson, P.D., 2003. Persistent millennial-scale climatic variability over the past 25,000 years in Southern Africa. *Quaternary Science Reviews*, 22(21-22): 2311-2326.
- Holzkämper, S., Mangini, A., Spötl, C. and Mudelsee, M., 2004. Timing and progression of the Last Interglacial derived from a high alpine stalagmite. *Geophysical Research Letters*, 31(L07201): doi: 10.1029/2003GL019112.
- Huang, Y.M. and Fairchild, I.J., 2001. Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(1): 47-62.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T.F., Johnsen, S., Landals, A. and Jouzel, J., 2006. Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH₄. *Earth and Planetary Science Letters*, 243(3-4): 504-519.
- Jessen, K. and Milthers, V., 1928. Stratigraphical and palaeontological studies on interglacial freshwater deposits in Jutland and north-west Germany. *Danmarks Geologisk Undersøgelse*, II Raekke 48.
- Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C.U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B. and Steffensen, J.P., 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature*, 359: 311-313.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M. and Wolff, E.W., 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science*, 317(5839): 793-796.

- Kageyama, M., Laine, A., Abe-Ouchi, A., Braconnot, P., Cortijo, E., Crucifix, M., de Vernal, A., Guiot, J., Hewitt, C.D., Kitoh, A., Kucera, M., Marti, O., Ohgaito, R., Otto-Bliesner, B., Peltier, W.R., Rosell-Mele, A., Vettoretti, G., Weber, S.L., Yu, Y. and Members, M.P., 2006. Last Glacial Maximum temperatures over the North Atlantic, Europe and western Siberia: a comparison between PMIP models, MARGO sea-surface temperatures and pollen-based reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 25(17-18): 2082-2102.
- Kallel, N., Duplessy, J.C., Labeyrie, L., Fontugne, M., Paterne, M. and Montacer, M., 2000. Mediterranean pluvial periods and sapropel formation over the last 200 000 years. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 157(1-2): 45-58.
- Kandiano, E.S., Bauch, H.A. and Müller, A., 2004. Sea surface temperature variability in the North Atlantic during the last two glacial-interglacial cycles: comparison of faunal, oxygen isotopic, and Mg/Ca-derived records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204: 145-164.
- Kaufman, A., Ghaleb, B., Wehmiller, J.F. and HillaireMarcel, C., 1996. Uranium concentration and isotope ratio profiles within *Mercenaria* shells: Geochronological implications. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3735-3746.
- Kaufman, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D., Bar-Matthews, M., Ayalon, A. and Halicz, L., 1998. U-Th isotope systematics from the Soreq cave, Israel and climatic correlations. *Earth and Planetary Science Letters*, 156: 141-155.
- Kendall, A.C. and Broughton, P.L., 1978. Origin of Fabrics in Speleothems Composed of Columnar Calcite Crystals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 48(2): 519-538.
- Khodri, M., Leclainche, Y., Ramstein, G., Braconnot, P., Marti, O. and Cortijo, E., 2001. Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glaciation. *Nature*, 410(6828): 570-574.
- Kim, S.T. and O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3461-3475.
- Ku, T.L., 1976. Uranium-Series Methods of Age-Determination. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 4: 347-379.
- Kuhl, N. and Litt, T., 2003. Quantitative time series reconstruction of Eemian temperature at three European sites using pollen data. *Vegetation History and Archaeobotany*, 12(4): 205-214.
- Kühl, N. and Litt, T., 2007. Reconstruction of Eemian temperature based on the pollen record of site Gröbern, Germany. *quaternary Science Reviews*, 26: 3311-3317.
- Kukla, G.J., Bender, M.L., {de Beaulieu}, J.L., Bond, G.C., Broecker, W., Cleveringa, P., Gavin, J.E., Herbert, T.D., Imbrie, J., Jouzel, J., Keigwin, L.D., Knudsen, K.L., McManus, J.F., Merkt, J., Muhs, D.R., M"uller, H., Poore, R.Z., Porter, S.C., Seret, G., Shackleton, N.J., Turner, C., Tzedakis, P.C. and Winograd, I.J., 2002. Last interglacial climates. *Quaternary Research*, 58: 2-13.
- Langmuir, D., 1978. Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low-Temperatures with Applications to Sedimentary Ore-Deposits. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 42(6): 547-569.
- Lauritzen, S.E., 1995. High-resolution paleotemperature proxy record for the Last Interglaciation based on Norwegian speleothems. *Quaternary Research*, 34: 306-316.
- Lauritzen, S.R., Ford, D.C. and Schwarcz, H.P., 1986. Humic substances in speleothem matrix- paleoclimatic significance. *Proceedings of the 9th International Congress of speleology*, 2: 77-79.
- Lea, D.W. and Spero, H.J., 1994. Assessing the Reliability of Paleochemical Tracers - Barium Uptake in the Shells of Planktonic Foraminifera. *Paleoceanography*, 9(3): 445-452.

- Lehman, S.J., Sachs, J.P., Crotwell, M.A., Keigwin, L.D. and Boyle, E.D., 2002. Relation of subtropical Atlantic temperature, high-latitude ice rafting, deep water formation, and European climate 130,000-60,000 year ago. *Quaternary Science Reviews*, 21: 1917-1924.
- Leng, M.J. and Marshall, J.D., 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 23: 811-831.
- Li, W.X., Lundberg, J., Dickin, A.P., Ford, D.C., Schwarcz, H.P., McNutt, R. and Williams, D., 1989. High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature*, 339: 534-536.
- Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co Distribution Coefficients in Calcite as a Function of Calcite Precipitation Rate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 45(4): 553-561.
- Lototskaya, A. and Ganssen, G.M., 1999. The structure of Termination II (penultimate deglaciation and Eemian) in North Atlantic. *Quaternary Science Reviews*, 18: 1641-1654.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.M., Raynaud, D., Stocker, T.F. and Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years. *Nature*, 453(7193): 383-386.
- Ludwig, K.R., 2003. Isoplot 3.0. Berkeley Geochronology Center Special Publication, 4.
- Lundberg, J. and Ford, D.C., 1994. Late Pleistocene Sea-Level Change in the Bahamas from Mass-Spectrometric U-Series Dating of Submerged Speleothem. *Quaternary Science Reviews*, 13(1): 1-14.
- Maire, R., 1990. La haute montagne calcaire. *Karstologia, Mémoires n°3* (Association française de karstologie et fédération française de spéléologie, La Ravoire,): p731.
- Mangini, A., Sonntag, C., Bertsch, G. and Muller, E., 1979. Evidence for a Higher Natural Uranium Content in World Rivers. *Nature*, 278(5702): 337-339.
- Martinson, D.G., Pisias, N.G., Hays, J.D., Imbrie, J., Moore, T.C., Jr. and Shackleton, N.J., 1987. Age dating and the orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27: 1-29.
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Lopez-Martinez, C., Cacho, I., Sierro, F.J., Flores, J.A., Zahn, R., Canals, M., Curtis, J.H. and Hodell, D.A., 2004. Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science*, 306(5702): 1762-1765.
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Shackleton, N.J., de Abreu, L., Hutterli, M.A. and Stocker, T.F., 2007. Four climate cycles of recurring deep and surface water destabilizations on the Iberian margin. *Science*, 317(5837): 502-507.
- Matthews, A., Ayalon, A. and Bar-Matthews, M., 2000. D/H ratios of fluid inclusions of Soreq cave (Israel) speleothems as a guide to the Eastern Mediterranean Meteoric Line relationships in the last 120 ky. *Chemical Geology*, 166(3-4): 183-191.
- McGarry, S.F. and Baker, A., 2000. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews*, 19(11): 1087-1101.
- McGillen, M.R. and Fairchild, I.J., 2005. An experimental study of incongruent dissolution of CaCO₃ under analogue glacial conditions. *Journal of Glaciology*, 51(174): 383-390.
- McManus, J.F., Bond, G.C., Broecker, W.S., Johnsen, S., Labeyrie, L. and Higgins, S., 1994. High-resolution climate records from the North Atlantic during the Last Interglacial. *Nature*, 371: 326-329.
- McManus, J.F., Oppo, D.W. and Cullen, J.L., 1999. A 0.5-million-year record of millennial-scale climate variability in the North Atlantic. *Science*, 283: 971-975.
- McManus, J.F., Oppo, D.W. and Keigwin, L.D., 2002. Thermohaline circulation and prolonged Interglacial warmth in the North Atlantic. *Quaternary Research*, 58: 17-21.

- Meyer, M.C., Spotl, C. and Mangini, A., 2008. The demise of the Last Interglacial recorded in isotopically dated speleothems from the Alps. *Quaternary Science Reviews*, 27(5-6): 476-496.
- Miano, T.M. and Senesi, N., 1992. Synchronous Excitation Fluorescence Spectroscopy Applied to Soil Humic Substances Chemistry. *Science of the Total Environment*, 118: 41-51.
- Morse, J.W. and Bender, M.L., 1990. Partition-Coefficients in Calcite - Examination of Factors Influencing the Validity of Experimental Results and Their Application to Natural Systems. *Chemical Geology*, 82(3-4): 265-277.
- NGRIPmembers, 2004. High-resolution climate record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature*, 431: 147-151.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51: 5547-5558.
- Paquereau, M.M., 1976. Flores des deux derniers interglaciaires dans le Sud-Ouest de la France. *L'Anthropologie*, 80(2): 201-228.
- Paquereau, M.M., 1980. Chronologie palynologique du Pleistocene dans le Sud-Ouest de la France. *Supplément au Bulletin de l'AFEQ*, 1: 298-306.
- Parrenin, F., Barnola, J.M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J.P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C. and Wolff, E., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA dome C ice core. *Climate of the Past*, 3(3): 485-497.
- Perrette, Y., Delannoy, J.-J., Genty, D., Destombes, J.-L. and Quinif, Y., 1997. Enregistrement de l'activité charbonnière dans les spéléothèmes de Choranche (Vercors, France), *Actes de l'UIS, symposium août 97 ... pp.* 1-4.
- Perrette, Y., Poulenard, J., Saber, A.I., Fanget, B., Guittonneau, S., Ghaleb, B. and Garaudee, S., 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: Occurrence and use for analyzing past environments. *Chemical Geology*, 251(1-4): 67-76.
- Plagnes, V., Causse, C., Genty, D., Paterne, M. and Blamart, D., 2002. A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France). *Earth and Planetary Science Letters*, 201: 87-103.
- Pons-Branchu, E., 2001. Datation haute résolution de spléothèmes ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$). Application aux reconstitutions environnementales autour des sites du Gard et de Meuse/ Haute Marne. Thèse de doctorat de l'Université Aix-Marseille
- Pons-Branchu, E., Hillaire-Marcel, C., Deschamps, P., Ghaleb, B. and Sinclair, D.J., 2005. Early diagenesis impact on precise U-series dating of deep-sea corals: Example of a 100-200-year old *Lophelia pertusa* sample from the Northeast Atlantic. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(20): 4865-4879.
- Proctor, C.J., Baker, A., Barnes, W.L. and Gilmour, R.A., 2000. A thousand year speleothem proxy record of North Atlantic climate from Scotland. *Climate Dynamics*, 16(10-11): 815-820.
- Quinif, Y., Genty, D. and Maire, R., 1994. Les spéléothèmes : un outil performant pour les études paléoclimatiques. *Bulletin de la Société géologique de France*, 165(6): 603-612.
- Quinif, Y. and Maire, R., 1998. Pleistocene deposits in Pierre Saint-Martin Cave, French Pyrenees. *Quaternary Research*, 49: 37-50.

- Quinif, Y., Meon, H. and Yans, J., 2006. Nature and dating of karstic filling in the Hainaut Province (Belgium). Karstic, geodynamic and paleogeographic implications. *Geodinamica Acta*, 19: 73-85.
- Railsback, L.B., Brook, G.A., Chen, J., Kalin, R. and Fleisher, C.J., 1994. Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite. *Journal of Sedimentary Research*, A64(1): 147-155.
- Ramseyer, K., Miano, T.M., D'Orazio, V., Wildberger, A., Wagner, T. and Geister, J., 1997. Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. *Organic Geochemistry*, 26(5-6): 361-378.
- Richter, D.K., Gotte, T., Niggemann, S. and Wurth, G., 2004. REE³⁺ and Mn²⁺ activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *Holocene*, 14(5): 759-767.
- Rousseau, D.D., Hatte, C., Guiot, J., Duzer, D., Schevin, P. and Kukla, G., 2006. Reconstruction of the Grande Pile Eemian using inverse modeling of biomes and delta C-13. *Quaternary Science Reviews*, 25(21-22): 2806-2819.
- Rousseau, L., Beauchamp, J., Falgures, C., Emblanch, C., Genty, D., Bahain, J.J. and Blamart, D., 2005. Isotopic and biogeochemical markers help in reconstructing the Lazaret Cave environment (Nice, France) during Upper Pleistocene (IOS 5). *Comptes Rendus Geoscience*, 337(15): 1348-1354.
- Rowe, P.J. and Atkinson, T.C., 1985. U-Th dating results from Robin Hood's cave, in: D.J. Briggs, D.D. Gilbertson, R.D.S. Jenkinson (EDS). *Quaternary Research association*, Cambridge: p196-203.
- Rozanski, K., 1985. Deuterium and O-18 in European Groundwaters - Links to Atmospheric Circulation in the Past. *Chemical Geology*, 52(3-4): 349-363.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L. and Gonfiantini, R., 1993. Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation, in *Climate Change in Continental Isotopic Records*. *Geophysical Monograph*, 78: 1-36.
- Ruddiman, W.F., 1977. Late Quaternary Deposition of Ice-Rafted Sand in Subpolar North-Atlantic (Lat 40-Degrees to 65-Degrees-N). *Geological Society of America Bulletin*, 88(12): 1813-1827.
- Salomon, W. and Mook, W.G., 1986. Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone, in *Handbook of Environmental*. In: P. Fritz, Fontes, J.Ch. (Editor), *Isotope Geochemistry*, pp. 239-269.
- Sanchez-Goni, M.F., Loutre, M.F., Crucifix, M., Peyron, O., Santos, L., Duprat, J., Malaizé, B., Turon, J.L. and Peyrouquet, J.P., 2005. Increasing vegetation and climate gradient in Western Europe over the Last Glacial Inception (122-110 ka): data-model comparison. *Earth and Planetary Science Letters*, 231: 111-130.
- Sánchez-Goñi, M.F., Landais, A., Fletcher, W.J., Naughton, F., Desprat, S. and Duprat, J., 2008. Contrasting impact of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quaternary Science Reviews*: in press.
- Sánchez Goñi, M.F., Eynaud, F., Turon, J.L. and Shackleton, N.J., 1999. High resolution palynological record off the Iberian margin: direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 171: 123-137.
- Sánchez Goñi, M.F., Turon, J.L., Eynaud, F. and Gendreau, S., 2000a. European climatic response to millennial-scale changes in the atmosphere-ocean system during the Last Glacial period. *Quaternary Research*, 54: 394-403.
- Sánchez Goñi, M.F., Turon, J.L., Eynaud, F., Shackleton, N.J. and Cayre, O., 2000b. Direct land/sea correlation of the Eemian, and its comparison with the Holocene: a high-

- resolution palynological record off the Iberian margin. *Geologie en Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences*, 79(2/3): 345-354.
- Sánchez Goñi, M.F., Cacho, I., Turon, J.L., Guiot, J., Sierro, F.J., Peyrouquet, J.P., Grimalt, J.O. and Shackleton, N.J., 2002. Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Climate Dynamics*, 19(1): 95-105.
- Sánchez Goñi, M.F., Loutre, M.F., Crucifix, M., Peyron, O., Santos, L., Duprat, J., Malaize, B., Turon, J.L. and Peyrouquet, J.P., 2005. Increasing vegetation and climate gradient in Western Europe over the Last Glacial Inception (122-110 ka): data-model comparison. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1-2): 111-130.
- Sánchez Goñi, M.F., 2007. Introduction to climate and vegetation in Europe during MIS 5, in: Sirocko, F., Clausen, M., Sánchez Goñi, M. F., Litt, T. (Eds), *The Climate of Past Interglacials*, Elsevier, Amsterdam., 197-205.
- Sánchez Goñi, M.F., Landais, A., Fletcher, W.J., Naughton, F., Desprat, S. and Duprat, J., 2008. Contrasting impacts of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quaternary Science Reviews*, 27(11-12): 1136-1151.
- Schauble, E.A., Ghosh, P. and Eiler, J.M., 2006. Preferential formation of C-13-O-18 bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2510-2529.
- Schwarcz, H.P., Harmon, R.S., Thompson, P. and Ford, D.C., 1976. Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 657-665.
- Schwarcz, H.P., 1986. Geochronology and isotopic geochemistry of speleothems. In: P. Fritz and G. Fontes (Editors), *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 271-303.
- Seidenkrantz, M.S., Bornmalm, L., Johnsen, S.J., Knudsen, K.L., Kuijpers, A., Lauritzen, S.E., Leroy, S.A.G., Mergeai, I., Schweger, C. and Van Vliet-Lanoë, B., 1996. Two-step deglaciation at the oxygen isotope stage 6/5e transition: the Zeifen-Kattegat climate oscillation. *Quaternary Science Reviews*, 15: 63-75.
- Shackleton, N., Hall, M., Vincent, E., 2000. Phase relationships between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago. *Paleoceanography*, 15(6): 565-569.
- Shackleton, N.J., 1969. The Last Interglacial in the marine and terrestrial records. *Proceedings of the Royal Society*, B174: 135-154.
- Shackleton, N.J., Chapman, M., Sanchez Goñi, M.F., Pailler, D. and Lancelot, Y., 2002. The classic marine isotope substage 5e. *Quaternary Research*, 58: 14-16.
- Shackleton, N.J., Sanchez-Goni, M.F., Pailler, D. and Lancelot, Y., 2003. Marine Isotope Substage 5e and the Eemian interglacial. *Global and Planetary Change*, 36(3): 151-155.
- Shackleton, N.J., M.F. Sanchez-Goni, D. Pailler, Y. Lancelot, 2003. Marine Isotope Substage 5e and the Eemian Interglacial. *Global and Planetary Change*, 36: 151-155.
- Shopov, Y.Y. and Dermendjiev, V., 1990. Microzonality of luminescence of cave flowstones as a new indirect index of solar activity. *Compte Rendus Academie Bulgare des Sciences*, 43(7): 9-12.
- Shopov, Y.Y., 2004. 20 years of speleothem paleoluminescence records of environmental changes: an overview. *International Journal of Speleology*, 33(1/4): 5-17.
- Spötl, C. and Mangini, A., 2002. Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and Planetary Science Letters*, 203: 507-518.

- Spötl, C., Mangini, A., Frank, N., Eichstadter, R. and Burns, S.J., 2002. Start of the last interglacial period at 135 ka: Evidence from a high Alpine speleothem. *Geology*, 30(9): 815-818.
- Spötl, C., Mangini, A. and Richards, D.A., 2006. Chronology and paleoenvironment of Marine Isotope Stage 3 from two high-elevation speleothems, Austrian Alps. *Quaternary Science Reviews*, 25(9-10): 1127-1136.
- Staubwasser, M., Henderson, G.M., Berkman, P.A. and Hall, B.L., 2004. Ba, Ra, Th, and U in marine mollusc shells and the potential of Ra-226/Ba dating of Holocene marine carbonate shells. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(1): 89-100.
- Stirling, C.H., Esat, T.M., Lambeck, K. and McCulloch, M.T., 1998. Timing and duration of the Last Interglacial: evidence for a restricted interval of widespread coral reef growth. *Earth and Planetary Science Letters*, 160: 745-762.
- Stocker, T.F. and Johnsen, S.J., 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography*, 18(4): -.
- Sundqvist, H.S., Seibert, J. and Holmgren, K., 2007. Understanding conditions behind speleothem formation in Korallgrottan, northwestern Sweden. *Journal of Hydrology*, 347(1-2): 13-22.
- Svensen, J.I., Alexanderson, H., Astakhov, V.I., Demidov, I., Dowdeswell, J.A., Funder, S., Gataullin, V., Henriksen, M., Hjort, C., Houmark-Nielsen, M., Hubberten, H.W., Ingolfsson, O., Jakobsson, M., Kjaer, K.H., Larsen, E., Lokrantz, H., Lunkka, J.P., Lysa, A., Mangerud, J., Matiouchkov, A., Murray, A., Møller, P., Niessen, F., Nikolskaya, O., Polyak, L., Saarnisto, M., Siegert, C., Siegert, M.J., Spielhagen, R.F. and Stein, R., 2004. Late quaternary ice sheet history of northern Eurasia. *Quaternary Science Reviews*, 23(11-13): 1229-1271.
- Svensson, A., Andersen, K.K., Biegler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J.P. and Vinther, B.M., 2008. A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past*(4): 47-57.
- Texier, J.P., 1996. Presence of large non-sorted polygons located on the south side of the Gironde Estuary (France): Interpretation and paleoclimatic implications. *Geographie Physique Et Quaternaire*, 50(1): 103-108.
- Thompson, W.G., Spiegelman, M.W., Goldstein, S.L. and Speed, R.C., 2003. An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2): 365-381.
- Thorntwaite, C.W., 1954. The measurement of potential evapotranspiration, 225 pp.
- Treble, P., Shelley, J.M.G. and Chappell, J., 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 216(1-2): 141-153.
- Treble, P.C., Budd, W.F., Hope, P.K. and Rustomji, P.K., 2005. Synoptic-scale climate patterns associated with rainfall delta O-18 in southern Australia. *Journal of Hydrology*, 302(1-4): 270-282.
- Turner, C. and West, R.G., 1968. The subdivision and zonation of interglacial periods. *Eiszeitalter und Gegenwart*, 19: 93-101.
- Tzedakis, P.C., Andrieu, V., deBeaulieu, J.L., Crowhurst, S., Follieri, M., Hooghiemstra, H., Magri, D., Reille, M., Sadori, L., Shackleton, N.J. and Wijmstra, T.A., 1997. Comparison of terrestrial and marine records of changing climate of the last 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 150(1-2): 171-176.
- Valladas, H., Clottes, J., Geneste, J.M., Garcia, M.A., Arnold, M., Cachier, H. and Tisnerat-Laborde, N., 2001. Evolution of prehistoric cave art. *Nature*, 413: 479.

- Van Breukelen, M.R., Vonhof, H.B., Hellstrom, J.C., Wester, W.C.G. and Kroon, D., 2008. Fossil dripwater in stalagmites reveals Holocene temperature and rainfall variation in Amazonia. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1-2): 54-60.
- Van Vliet-Lanoë, B., 2000. Extension du pergélisol en Europe au dernier Maximum glaciaire (20 ka BP). Extrait de la Lettre n°10 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC).
- Verheyden, S., Genty, D., Cattani, O. and van Breukelen, M.R., 2008. Water release patterns of heated speleothem calcite and hydrogen isotope composition of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 247(1-2): 266-281.
- Villemant, B. and Feuillet, N., 2003. Dating open systems by the U-238-U-234-Th-230 method: application to Quaternary reef terraces. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2): 105-118.
- Vimeux, F., Cuffey, K.M. and Jouzel, J., 2002. New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(3-4): 829-843.
- Vonhof, H.B., van Breukelen, M.R., Postma, O., Rowe, P.J., Atkinson, T.C. and Kroon, D., 2006. A continuous-flow crushing device for on-line delta H-2 analysis of fluid inclusion water in speleothems. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(17): 2553-2558.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J.C., McManus, J.F., Lambeck, K., Balbon, E. and Labracherie, M., 2002. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21(1-3): 295-305.
- Waelbroeck, C., Frank, N., Jouzel, J., Parrenin, F., Masson-Delmotte, V. and Genty, D., 2008. Transferring radiometric dating of the last interglacial sea level high stand to marine and ice core records. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2): 183-194.
- Wainer, K., 2004. Bilans hydrique, isotopique et thermique du site de la grotte de Villars (Dordogne). Mémoire de maîtrise de sciences de la Terre mention Géochimie, Université Paris-sud.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C. and Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345-2348.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X.G., Shao, X.H., Chen, S.T., Wu, J.Y., Jiang, X.Y., Wang, X.F. and An, Z.S., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451(7182): 1090-1093.
- White, W.B., 1981. Reflectance spectra and color in speleothems. *National speleological Society Bulletin*, 43: 20-26.
- Wigley, T.M.L. and Brown, M.C., 1976. The physics of caves. in: Ford, T.D., Cullingford, C.H.D. (EDS°), *The science of speleology*, Academic Press, London, : p329-358.
- Woillard, G., 1978. Grande Pile peat bog: A continuous pollen record for the last 140 000 years. *Quaternary Research*, 9: 1-21.
- Yonge, C.J., Ford, D.C., Gray, J. and Schwarcz, H.P., 1985. Stable isotope studies of cave seepage water. *Chemical Geology*, 58: 97-105.
- Yuan, D.X., Cheng, H., Edwards, R.L., Dykoski, C.A., Kelly, M.J., Zhang, M.L., Qing, J.M., Lin, Y.S., Wang, Y.J., Wu, J.Y., Dorale, J.A., An, Z.S. and Cai, Y.J., 2004. Timing, duration, and transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science*, 304(5670): 575-578.
- Zagwijn, W.H., 1961. Vegetation, climate and radiocarbon datings in the Late Pleistocene of the Netherlands. Part 1: Eemian and Early Weichselian. *Mededelingen Geologische Stichting Nieuwe Serie*, 14: 15-45.

Zolitschka, B. and Negendank, J.F.W., 1996. Sedimentology, dating and palaeoclimatic interpretation of a 76.3 ka record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy. *Quaternary Science Reviews*, 15(2-3): 101-112.

Annexes

Annexe AI

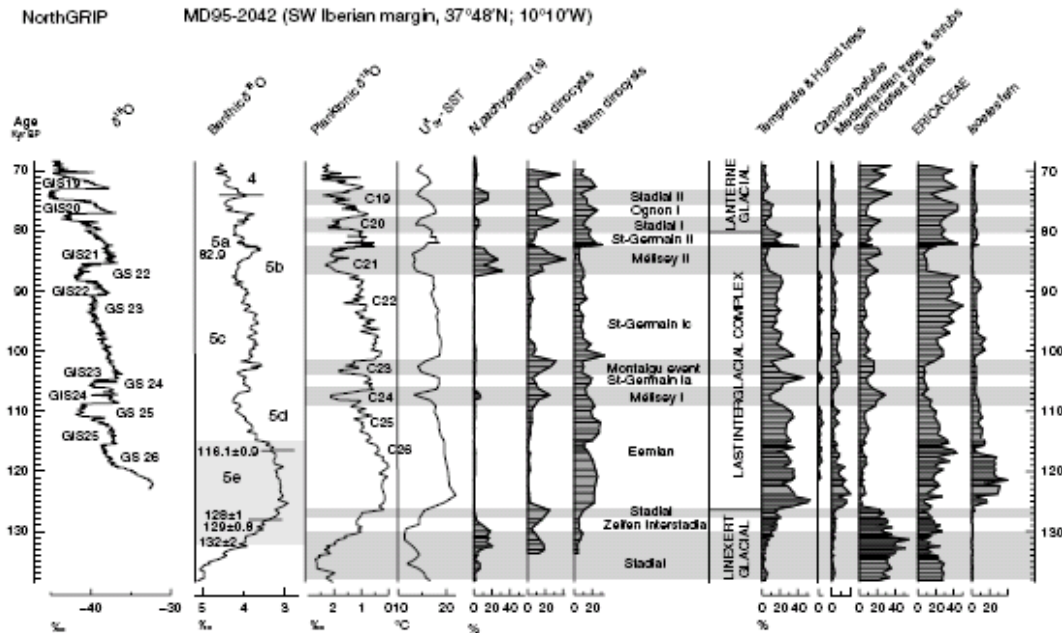


Fig. 13.1 Comparison between the $\delta^{18}\text{O}$ record from NorthGRIP ice core and the multiproxy record from the MIS 5 interval in marine core MD95-2042. From left to right: the benthic isotopic curve indicating the marine isotopic stratigraphy, the planktic isotopic curve reflecting sea-surface hydrological changes, mainly in temperature and salinity (Shackleton et al., 2002), the alkenone-derived sea-surface temperatures (Pailler and Bard, 2002), the percentage curve of the polar foraminifera *Neogloboquadrina pachyderma* (s), the percentage curves of cold and warm dinocyst assemblages (Eynaud et al., 2000), the terrestrial stratigraphy and the curves of the main pollen ecological groups: Temperate and humid tree curve mainly includes *Abies*, *Betula*, *Corylus*, deciduous *Quercus*, *Carpinus betulus*, *Fraxinus excelsior*-type, *Acer*, *Ulmus*, *Alnus*, *Hedera* and *Salix*; Mediterranean tree and shrub curve includes evergreen *Quercus*, *Olea*, *Phillyrea*, *Pistacia* and *Cistus*; semi-desert plant curve includes *Artemisia*, *Chenopodiaceae* and *Ephedra distachia* and *E. fragilis*-types; humid plant curve refers to *Ericaceae*. The NorthGRIP age scale is based on the GRIP ss09sea or GRIP 2001 chronology (Johnsen et al., 2001). The chronology of most of the MIS 5 interval in core MD95-2042 is derived from Shackleton et al. (2003); however, the chronology of the interval between 81.9 and 69 kyr is based on Shackleton et al. (2004). C26 to C19 refer to marine cold events identified by Chapman and Shackleton (1999) in the North Atlantic Ocean. GS and GIS refer to Greenland stadials and interstadials, respectively.

D'après (Sánchez Goñi, 2007)

Annexe A II: article r wdrk²
(Premier auteur)



A new stage 3 millennial climatic variability record from a SW France speleothem

Karine Wainer^{a,*}, Dominique Genty^a, Dominique Blamart^b, Dirk Hoffmann^c, Isabelle Couchoud^d

^a Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement; UMR CEA/CNRS/UVSQ1572 Bat 701; L'Orme des Merisiers CEA Saclay; 91 191 Gif sur Yvette cedex, France

^b Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement; UMR CEA/CNRS/UVSQ1572 Bat 12; avenue de la Terrasse; 91 198 Gif sur Yvette cedex, France

^c Bristol Isotope Group, School of Geographical Sciences, University of Bristol, University Road, Bristol BS8 1SS, United Kingdom

^d University of Newcastle, Environmental and Climate Change Research Group, Room GG17, Geology Building, Callaghan NSW 2308, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2008

Received in revised form 29 September 2008

Accepted 8 October 2008

Keywords:

Speleothems

Dansgaard–Oeschger cycles

South-West Europe

North Atlantic

Marine Isotopic Stage 3

²³⁰Th–U dating

ABSTRACT

We present a new high resolution speleothem stable isotope record from the Villars Cave (SW-France) that covers part of marine isotope stage (MIS) 3. The Vil14 stalagmite grew between ~52 and 29 ka. The $\delta^{13}\text{C}$ profile is used as a palaeoclimate proxy and clearly shows the interstadial substages 13, 12 and 11. The new results complement and corroborate previously published stalagmite records Vil9 and Vil27 from the same site. The Vil14 stalagmite chronology is based on 12 Th–U dating by MC-ICP-MS and 3 by TIMS. A correction for detrital contamination was done using the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio measured on clay collected in Villars Cave. The Vil14 results reveal that the onset of Dansgaard–Oeschger (DO) events 13 and 12 occurred at ~49.8 ka and ~47.8 ka, respectively. Within uncertainties, this is coherent with the latest NorthGRIP time scale (GICC05–60 ka) and with speleothem records from Central Alps. Our data show an abrupt $\delta^{13}\text{C}$ increase at the end of DO events 14 to 12 which coincides with a petrographical discontinuity probably due to a rapid cooling. As observed for Vil9 and Vil27, Vil14 growth significantly slowed down after ~42 ka and finally stopped ~29 ka ago where the $\delta^{13}\text{C}$ increase suggests a strong climate deterioration that coincides with both North Atlantic sea level and sea surface temperature drop.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ice core studies in Greenland led the paleoclimatology community, sixteen years ago, to discover the high frequency variability that North Atlantic climate has undergone during Marine Isotopic Stage (MIS) 3 (Johnsen et al., 1992; Dansgaard et al., 1993). Since this time, the footprints of this so called Dansgaard–Oeschger (DO) cycles have been found in other Greenland ice cores and in North Atlantic marine records. However, the main cause of these oscillations is still not well understood. Several hypothesis have been raised about plausible mechanisms, among them the bipolar seesaw heat balance, largely accepted by the community, appears to be the most reasonable (Bond et al., 1993; Bender et al., 1994; Blunier and Brook, 2001; Barbante et al., 2006). However, the impact of the DO cycles on temperature and rainfall amount in continental areas remains poorly defined. Pollen analyses on lacustrine and coastal marine sediment cores appear to be the main way to quantify these climatic

parameters (Comboureu-Nebout et al., 2002; Genty et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008), but their chronology is often poorly constrained. The pollen record of the Lago Grande di Monticchio (Italy) is one of the rare which both recorded last glacial high climatic variability and which time scale is robustly based on varves counting and tephra layer absolutely dated identifications (Allen et al., 1999; Brauer et al., 2000; Wulf et al., 2004).

In Europe, speleothems are alternative continental archives to derive directly dated high resolution climate proxies of the last glacial periods (Genty et al., 2003, 2005; Spötl et al., 2006). Thanks to the improvements of these last years obtained for U-series dating method, it is now quite easy to go under 3% error on ages for MIS3, whereas even ice core age model based on laminae counting are above this limit (i.e. 1.8 ka at about 45 ka, 4%) (Svensson et al., 2008). Getting replicates in timing and in amplitude of the same time period on the continent will allow us to be more confident in the signal and to improve our understanding of the dynamics of DO events propagation and impacts over terrestrial domain. It will also reinforce our interpretations of the proxy variations and behavior.

Here we present, a stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) record extracted from a recently studied stalagmite (Vil 14), collected in Villars cave. This sample formed within MIS3, recording several millennial events. The chronology is based on MC-ICPMS and TIMS ^{230}Th –U dating, and

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 27 02; fax: +33 1 69 08 77 16.

E-mail addresses: karine.wainer@lsce.ipsl.fr (K. Wainer), dominique.genty@lsce.ipsl.fr (D. Genty), dominique.blamart@lsce.ipsl.fr (D. Blamart), Dirk.Hoffmann@bristol.ac.uk (D. Hoffmann), isa_couchoud@yahoo.fr (I. Couchoud).

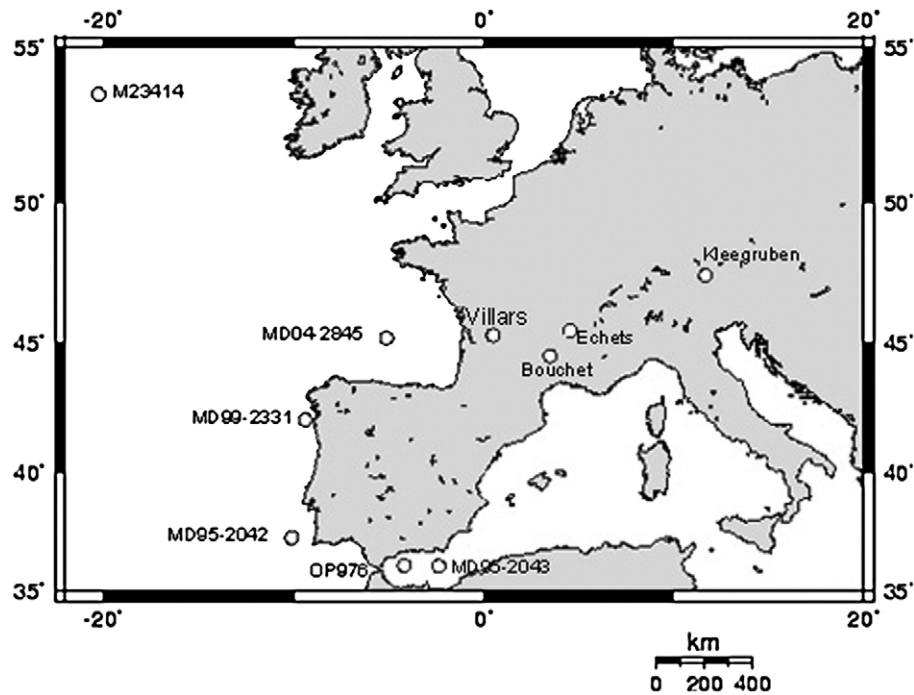


Fig. 1. Location of the studied sites: Villars Cave. The sites of the record used for comparisons in the discussion are marked by a circle.

is consistent with others signals coming from the same cave and others records in the vicinity, providing a robust time scale for the DO cycles overlapped.

2. Site and sample description

2.1. Site

Villars cave (45°30'N, 0°5'E, 175 masl) is located in South-West France, a few kilometres away from The Massif Central mountain range (Fig. 1). As a consequence of the Atlantic coast vicinity (~200 km), the climate is oceanic temperate with mild and humid winter. The Villars cave system has been studied since 1993 (Genty et al., 1997) providing a large set of modern data compiled over a fifteen years period. The mean annual temperature above the cave is 12.1 ± 0.7 °C (September 1984–August 2007, 22 years data from Nontron meteorological station, Table 1, Fig. 2) with a mean winter temperature of 6.4 ± 1.3 °C (January, February, March) and mean summer temperature of 18.8 ± 1.1 °C (July, August, September). The annual rainfall of 1020 ± 206 mm is evenly spread over the year but can significantly vary from one year to another (Table 1, Fig. 2). The water balance is mainly influenced by seasonal temperature variation. Considering the theoretical evapotranspiration values a negative water balance is expected during the summer and a recharging period should occur from October to April (Fig. 2).

However, although the stalactites drip rate is variable throughout the year, the $\delta^{18}\text{O}$ of the drip water is found to be constant ($-6.33 \pm 0.18\text{‰}$, (Genty et al., 2006)) and is very close to the mean rainfall $\delta^{18}\text{O}$ value, weighted by the rainfall amount of each month of a year. Hence, the evapotranspiration has a weak influence on the drip water isotopic value (Genty et al., 2006). In fact, by allowing rapid infiltration, the microfissures network and the very thin soil (0–20 cm thick) reduce the evapotranspiration effect. The vegetation cover consists of deciduous forest of juniper, oak and hornbeam tree (C3 type vegetation).

The 10 km of small galleries with a few larger chambers of the cave extends in a Bathonian–Bajocian oolitic limestone between 10 and 40 m depth. The mean annual temperature in the upper galleries is 12.4 ± 0.4 °C, oscillating seasonally with a time lag of a little more than a month in comparison with the surface temperature. The temperature in the lower galleries, where the sample studied in this paper was collected, is constant around 11.6 ± 0.1 °C since 2005.

2.2. Sample

The 73 cm long stalagmite, Vil 14 consists of coalescent columnar fabric calcitic crystals. The specimen has been found broken in the clay of the lower galleries in Villars cave. Except for the basal fifteen centimetres, the calcite is free of detrital particles. The top of the stalagmite is characterised by a conical shape. The radius starts decreasing around 12 cm from the top (Fig. 3).

Seven discontinuities are more or less visible at: 9.3, 15, 20.2, 45.5, 51, 53 and 56 cm from the top of the stalagmite. They consist

Table 1
Modern meteorological data

| | R | ETP | WB | Mean ann T | JFM T | JAS T | R Oct- Apr | R May-Sept |
|--------------|------|------|------|---------------|-------|-------|---------------|------------|
| | (mm) | (mm) | (mm) | (°C) | (°C) | (°C) | (mm) | (mm) |
| Mean | 1020 | 718 | 523 | 12.1 | 6.4 | 18.8 | 669 | 548 |
| Standard dev | 206 | 37 | 204 | 0.7 | 1.3 | 1.1 | 188 | 136 |

Mean meteorological data from Nontron Meteo-France meteorological station, 15 km from Villars Cave site, stacked from October 1984 to September 2006–22 years.

R is for annual rainfall, ETP for annual evapotranspiration calculated thanks to the Thornthwaite formula (Thornthwaite, 1954). Winter temperature is given by the mean temperature of January, February, March (JFM) and summer temperature by July, August and September (JAS) mean temperature. The 2 two right-most columns are for rainfall during positive and negative water balance interval, respectively. Water balance (WB) is rainfall minus evapotranspiration.

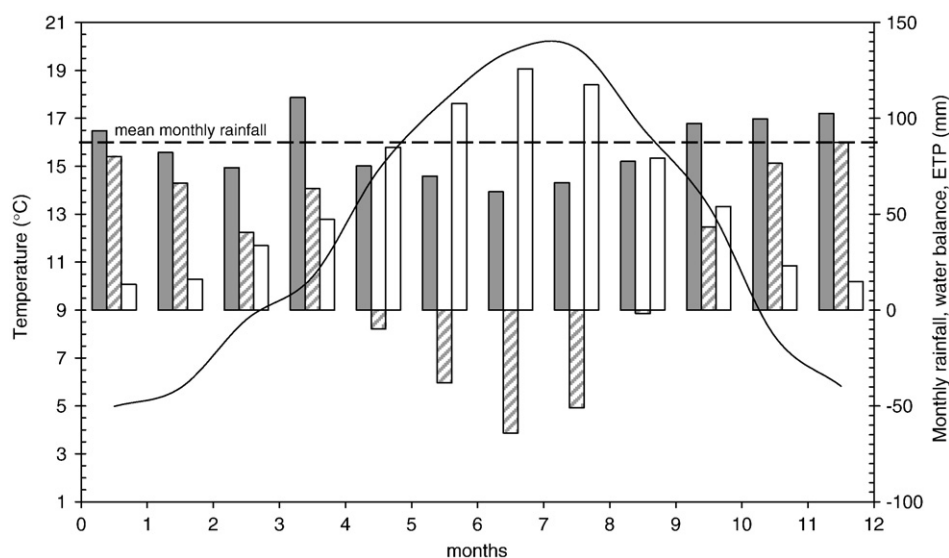


Fig. 2. Mean meteorological from of Nontron Meteo-France meteorological station, 15 km from Villars Cave site, stacked from October 1984 to September 2006–22 years. Monthly temperature (black line), rainfall (grey rectangles), water balance corresponding to rainfall minus evapotranspiration (stripped rectangles) and evapotranspiration (white rectangles).

of thin brown clayey layers and some are accompanied by a change of petrography (Fig. 3).

3. Methods

3.1. Uranium-series methods

^{230}Th –U measurements were performed on 15 sub-samples. Twelve analyses were done on a MC-ICP-MS in Bristol, UK. The three others were measured by TIMS at the LSCE, France. All U-series activity ratios presented in this paper are calculated using the decay constants recently published (Cheng et al., 2000; Begemann et al., 2001). Some of the samples show significant ^{232}Th concentration requiring a correction for initial ^{230}Th . Instead of using a bulk earth detrital correction value (0.8 ± 0.4) we analysed clay from the collection site in Villars cave to derive an appropriate detrital $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio used for the initial ^{230}Th correction. Chemistry treatment of the clay sample was done at the LSCE, in Gif-sur-Yvette and the measurement was done by TIMS at the Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre (EOST), Strasbourg, France.

3.2. TIMS dating method

Samples of 3–5 g of calcite were dissolved 9 N HCl and spiked with ^{229}Th – ^{236}U – ^{233}U . Such quantities of calcite were required due to the very low U concentration in the Villars Cave speleothem (<60 ppb in Vil14). After coprecipitation of iron oxy-hydroxydes, the samples were loaded onto columns that contained 2 ml Biorad AG 1X8 resin. Thorium was eluted by 9 N HCl and U by miliQ water. The same resin was used to purify U and Th of each sample. U and Th solutions are then evaporated to dryness before being dissolved in a small drop (less than 2 μl) of 0.1 N HNO_3 and loaded onto pre out-gassed single rhenium filaments with graphite coating. The measurements were made on a Finnigan MAT 262 mass spectrometer.

3.3. MC-ICP-MS dating method

Sample sizes of around 150 mg are used for MC-ICP-MS ^{230}Th –U measurements. To remove surface contamination, all sub-samples were cleaned in a MQ ultrasonic bath and then dried. After weighing, the carbonate samples were placed in a clean teflon beaker, MQ was added and the carbonate sample carefully dissolved by stepwise

addition of 7 N HNO_3 . A mixed $^{229}\text{Th}/^{236}\text{U}$ spike was added to the solution before being processed through ion exchange columns (Hoffmann, 2008). Analytical MC-ICP-MS procedures are reported in full in Hoffmann et al. (2007). In brief, U-series isotope measurements were undertaken using a ThermoFinnigan Neptune MC-ICPMS located in the Bristol Isotope Group facilities, University of Bristol, UK. U and

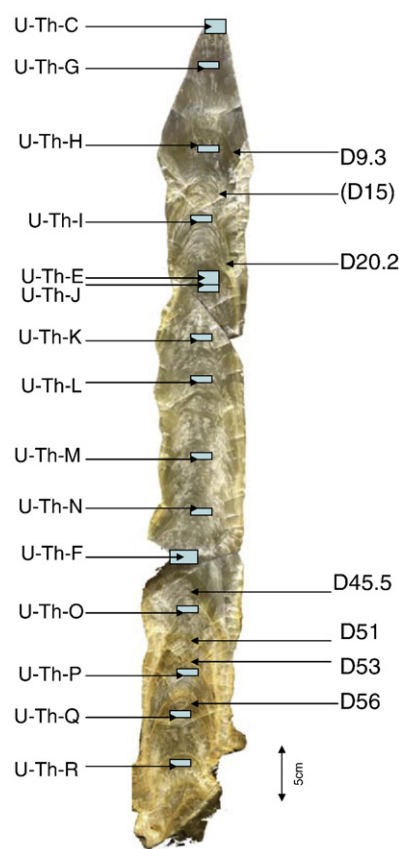


Fig. 3. Polished section of the Vil14 stalagmite. The locations where ^{230}Th –U samples have been collected are indicated on the left hand side and major discontinuities are indicated on the right hand side (D+distance from the top on the growth axis in cm).

Table 2
Thorium–uranium results

| Sample | Location | ± | [²³⁸ U] | ± | δ ²³⁴ U | ± | (²³⁰ Th/ ²³⁸ U) | ± | (²³⁰ Th/ ²³² Th) | ± | Uncorrected age | ± | Corrected age | ± | Age error | Laboratory |
|--------|----------|------|---------------------|------|--------------------|-------|--|---------|---|------|-----------------|-------|---------------|-------|-----------|---------------|
| | (cm/top) | (cm) | (ng/g) | | | | (activity ratio) | | (activity ratio) | | (ka) | | (ka) | | (%) | |
| U–Th–C | 0.70 | 0.70 | 57.79 | 0.08 | 60.63 | 5.40 | 0.25371 | 0.00246 | 28.57 | 0.28 | 29,773 | 0.377 | 28,943 | 0.561 | 1.9 | LSCE-TIMS |
| U–Th–G | 5.45 | 0.25 | 54.63 | 0.26 | 34.47 | 3.45 | 0.33693 | 0.00214 | 26.76 | 0.19 | 42,929 | 0.381 | 41,732 | 0.650 | 1.6 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–H | 10.90 | 0.20 | 44.98 | 0.21 | 32.89 | 3.37 | 0.33539 | 0.00297 | 156.92 | 1.60 | 42,775 | 0.496 | 42,572 | 0.504 | 1.2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–I | 16.75 | 0.25 | 28.16 | 3.15 | 34.86 | 4.03 | 0.34014 | 0.00307 | 126.23 | 1.76 | 43,409 | 0.528 | 43,154 | 0.541 | 1.3 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–E | 21.20 | 0.40 | 35.00 | 0.05 | 24.13 | 5.96 | 0.35442 | 0.00424 | 120.51 | 1.47 | 46,297 | 0.775 | 46,012 | 0.787 | 1.7 | LSCE-TIMS |
| U–Th–J | 21.85 | 0.25 | 23.69 | 1.92 | 36.03 | 4.01 | 0.34811 | 0.00454 | 147.75 | 2.41 | 44,597 | 0.751 | 44,375 | 0.757 | 1.7 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–K | 26.60 | 0.20 | 30.29 | 2.36 | 28.85 | 4.20 | 0.35405 | 0.00380 | 67.90 | 0.89 | 45,955 | 0.660 | 45,458 | 0.697 | 1.5 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–L | 31.30 | 0.20 | 36.07 | 2.87 | 29.89 | 3.05 | 0.35596 | 0.00280 | 85.58 | 0.78 | 46,202 | 0.486 | 45,806 | 0.517 | 1.1 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–M | 36.65 | 0.25 | 33.21 | 0.22 | 29.02 | 3.49 | 0.36025 | 0.00308 | 126.91 | 1.26 | 46,949 | 0.544 | 46,678 | 0.556 | 1.2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–N | 41.70 | 0.20 | 29.15 | 0.19 | 26.09 | 3.98 | 0.36423 | 0.00362 | 73.01 | 0.72 | 47,778 | 0.644 | 47,301 | 0.677 | 1.4 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–F | 46.00 | 0.50 | 41.39 | 0.66 | 84.15 | 29.67 | 0.40850 | 0.00325 | 72.11 | 0.59 | 51,281 | 1.963 | 50,766 | 1.965 | 3.9 | LSCE-TIMS |
| U–Th–O | 49.15 | 0.25 | 26.33 | 0.15 | 34.38 | 2.78 | 0.37865 | 0.00251 | 52.30 | 0.39 | 49,632 | 0.453 | 48,946 | 0.543 | 1.1 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–P | 54.25 | 0.25 | 27.92 | 0.16 | 28.12 | 2.69 | 0.38871 | 0.00278 | 21.83 | 0.19 | 51,735 | 0.507 | 50,026 | 0.908 | 1.8 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–Q | 57.80 | 0.30 | 31.42 | 2.48 | 25.41 | 3.48 | 0.39265 | 0.00316 | 18.27 | 0.17 | 52,595 | 0.595 | 50,523 | 1.116 | 2.2 | SGS-MC-ICP-MS |
| U–Th–R | 61.90 | 0.40 | 29.57 | 0.21 | 23.62 | 2.30 | 0.39480 | 0.00288 | 21.44 | 0.19 | 53,093 | 0.524 | 51,317 | 0.944 | 1.8 | SGS-MC-ICP-MS |
| Clay | | | 4.39 | 0.02 | −56.45 | 13.12 | 1.18459 | 0.01028 | 0.90 | 0.03 | | | | | | EOST-TIMS |

All quoted uncertainties are at 95% confidence level (2σ). $\delta^{234}\text{U} = ((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{activity ratio}} - 1) \times 1000$. Decay constants used are $9.1577 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ for ^{230}Th , $2.826 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$ for ^{234}U (Cheng et al., 2000), and $1.55125 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$ for ^{238}U (Begemann et al., 2001). All ages are corrected for detrital ^{230}Th using $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ activity ratio = 0.9 ± 0.4 measured on clay from Villars Cave. TIMS age, error and corrected data are calculated using ISOPLLOT3, kindly provided by Kenneth Ludwig, Berkeley Geochronological center (Ludwig, 2003).

Th fractions are routinely measured separately in 0.6 N HCl solution. A standard-sample bracketing procedure is adopted to derive correction factors for instrumental biases. For U measurements, NBL-112a is used as bracketing U-standard. Thorium measurements are bracketed with an in-house ^{229}Th – ^{230}Th – ^{232}Th Th-standard.

3.4. Clay U-series isotopic ratio measurements

Less than 1 g of clay was attacked successively with HCl, HClO_4 , HF, and spiked with ^{229}Th – ^{236}U – ^{233}U . The measurement was then performed on a ThermoFinnigan Triton TIMS at the EOST, using rhenium single filament technique.

3.5. Stable isotopes analysis

148 samples have been collected every 0.2 to 0.6 cm, using a dental drill along the growth axis for carbon and oxygen stable isotopes measurements. They were then analysed on a VG-OPTIMA mass

spectrometer after orthophosphoric acid reaction at 90 °C. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ are reported to V-PDB standard. The analytical error is 0.08‰ for the $\delta^{18}\text{O}$ and 0.05‰ for $\delta^{13}\text{C}$.

4. Results

4.1. Dating results

For the Vil14 samples we find ^{238}U concentrations between 23 and 58 ng/g. The $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios range between 18 and 157 and all results are corrected for a detrital ^{230}Th component. The correction was significant for the samples located on the bottom part of the stalagmite and also for the topmost sample as their $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratios are smaller than 100. To obtain accurate results we investigated the isotopic composition of the detrital component used for correction. Therefore, we measured the isotopic composition of modern clay collected in the Villars cave and obtained a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio = 0.9043 ± 0.0319 (Table 2). We also constructed an

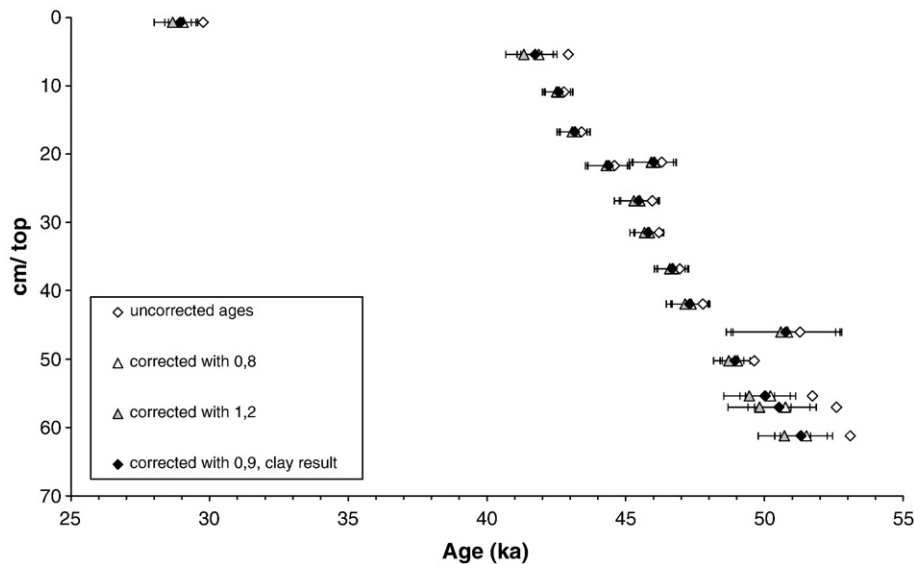


Fig. 4. Uncorrected and corrected ages with the different types of detrital correction. Empty diamonds represent uncorrected ages, empty triangles are for ages corrected from detrital ^{230}Th using the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ mean crust value (0.8 ± 0.4), grey ones are for ages corrected with the isochron detrital $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio (1.2 ± 0.6), the full diamonds are for ages corrected with the clay $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio value (0.9 ± 0.45) (Table 2) (2σ error shown). The 3 types of correction give extremely similar ages, reinforcing our confidence in the clay measurement results. To construct the age model, we use the “clay corrected” ages, which we consider to be the more suitable.

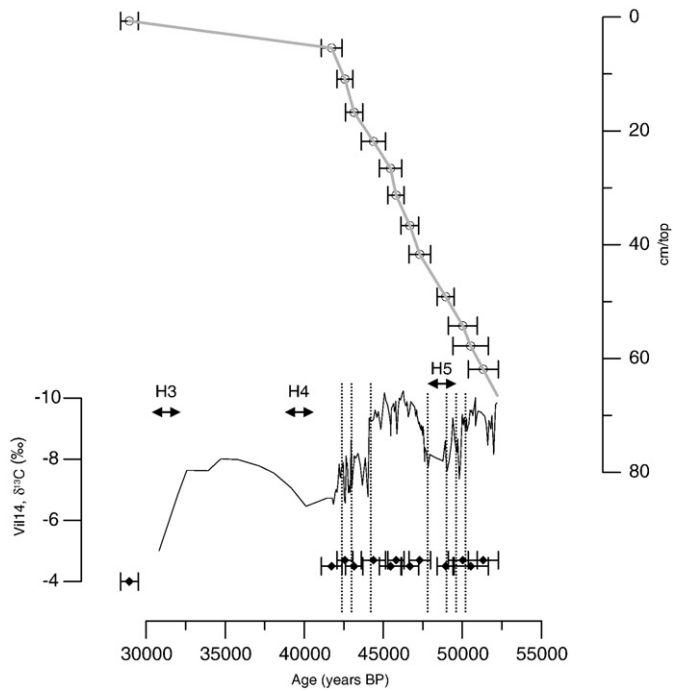


Fig. 5. Vil14 growth curve and $\delta^{13}\text{C}$ record (reverse scale). The more recent ^{230}Th –U dating has been performed on the topmost few millimetres of the stalagmite just above the location where the younger sample for isotopes analyses was drilled. The low time resolution inferred from the very slow growth rate at the top of the stalagmite explains why the dating seems to be out of the sample. Black dotted lines represent discontinuities. Heinrich events (H) are indicated.

“isochron” using three of the basal samples with similar ages (U–Th–P, U–Th–Q and U–Th–R) and derived a detrital $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio=1.2 and assumed a conservative uncertainty of 50% (2σ). Both results are in good agreement with the bulk earth value currently used in the literature with a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ detrital activity ratio of 0.8 ± 0.4 , assuming a $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ mass ratio of 3.8 (Wedepohl, 1995; Wang et al., 2001; Spötl and Mangini, 2002; Bar-Matthews et al., 2003) (Fig. 4). For the Vil14 age model, we used the ages corrected with the clay ratio, which we consider to be the most suitable. Nevertheless, considering that we only have one measurement (others are in progress) and that the isotopic composition of the clay we analysed might be different from the contamination of the sample, we have considered a 50% uncertainty on this value. After applying the correction, the ages were generally younger by about 3.9 to 0.5%, depending on the ^{232}Th concentration (Table 2).

All dating results are in stratigraphic order within the error bars (Table 2 and Fig. 4). The MC-ICP-MS age uncertainties (1.5% for a corrected age of 46 ka) are smaller than the uncertainties associated with TIMS results (2.3%). Also, a smaller quantity of material is needed for the MC-ICPMS technique. Nevertheless, we obtain coherent results of MC-ICPMS and TIMS data measured at different laboratories and confidence can be placed in the chronology. The age model is based on linear interpolation between all dated points except the two TIMS ages that are slightly offset toward older ages and that were replicated with MC-ICP-MS analyses (Figs. 4 and 5). As a consequence, the age model is mainly based on MC-ICPMS ^{230}Th –U ages which coincides with smaller sample sizes and hence better spatial resolution of this technique.

The ^{230}Th –U data show that the Vil14 stalagmite grew during MIS3, from ~52 to ~29 ka, two sections with different growth rates can be identified (Fig. 5):

- 1) from the bottom to 5.4 cm/top (~52–42 ka), the growth rate is relatively fast with a mean growth rate of ~60 mm/ka. However,

the growth rate is not perfectly constant, for example, between 45.8 ± 0.5 ka and 45.5 ± 0.7 ka, we have a maximum growth rate of ~135 mm/ka;

- 2) for the topmost 5 cm of the sample, at about 42 ka, we find a much slower growth rate of less than ~4 mm/ka. Because this portion is only 5 cm long, there are just two dating results, making it impossible to distinguish any growth rate variations within this interval.

4.2. Stable isotopes record

Vil14 carbonate $\delta^{13}\text{C}$ ranges from –10.23 to –3.74‰ and $\delta^{18}\text{O}$ from –4.74 to –3.36‰.

We find no correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ along the central growth axis and also no significant enrichment along two single laminae (Fig. 6). Hence, the Vil 14 stalagmite is supposed to have been formed under isotopic equilibrium conditions according to the “Hendy criteria” (Hendy, 1971).

Between 52 and 42 ka, the time resolution of the stable isotopes analyses corresponds to one measurement point every 75 years in average. Thus, this interval can be investigated in more detail than elsewhere. The time resolution decreases dramatically to a thousand years per analyses between ~42 and ~29 ka due to the lower growth rate (Fig. 5).

$\delta^{13}\text{C}$ has a much higher amplitude of variability than $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 7), as previously observed in other stalagmites from the same cave (Genty et al., 2003, 2005). The $\delta^{13}\text{C}$ value ranges from –5 to –10‰, and shows two large peaks with an amplitude of ~2‰. Based on $\delta^{13}\text{C}$ we divide the record in five sections (Fig. 7):

- from 52 to 49.8 ka, there is a first interval of lighter $\delta^{13}\text{C}$ values; the data display values down to –10‰, stable within 1‰ and finally increases abruptly to –7.4‰;
- from 49.8 to 47.8 ka, $\delta^{13}\text{C}$ is globally higher (~–8‰). This period encompassed three discontinuities. The two first discontinuities bracket a short $\delta^{13}\text{C}$ peak (~49.8–49 ka);
- from 47.8 to 44.2 ka, a second negative $\delta^{13}\text{C}$ excursion reaches its minimum (–10.2‰) at 46.3 ka. Five little oscillations within this broad peak, with an amplitude of more or less 1‰ are visible. The end of this episode is abrupt (+2.4‰) and simultaneous to a well marked discontinuity at 20 cm/top;
- from 44.1 to 41.8 ka, $\delta^{13}\text{C}$ is lower than the interval before, very variable between –6.6 and –8.6‰;
- from 41.8 to 28.9 ka, time resolution just allows us to detect a broad peak that only reaches –8‰ at 34.8 ka. The $\delta^{13}\text{C}$ record ends with a dramatic increase of –3‰ from –8‰ to –5‰.

While the $\delta^{13}\text{C}$ varies with a large amplitude (~5‰), the $\delta^{18}\text{O}$ of this sample displays little variations (~1.4‰) ranging from –3.3 to –4.7‰. Furthermore, this record does not seem to have a significant structure: for example, the $\delta^{13}\text{C}$ negative excursion between 47.8 and 44.2 ka has no analogue in the $\delta^{18}\text{O}$ record and there is no other specific trend or characteristic in the $\delta^{18}\text{O}$ signal during this episode of low $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 7). At the transition at ~47.8 ka, where $\delta^{13}\text{C}$ decreases monotonously by 2‰, the $\delta^{18}\text{O}$ scatters around a constant value of –4.1‰, showing no global trend that could be related to the coeval $\delta^{13}\text{C}$ drop.

5. Discussion

As $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the Villars speleothem calcite have different behaviours, which appears especially striking in the Vil14 record, it is likely that calcite $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ are not controlled by the same factors at this site.

Several studies on modern European stalagmites showed that 80–90% of the carbon of the calcite is derived from the soil biogenic CO_2 (Genty and Massault, 1999; Genty et al., 1999). Consequently,

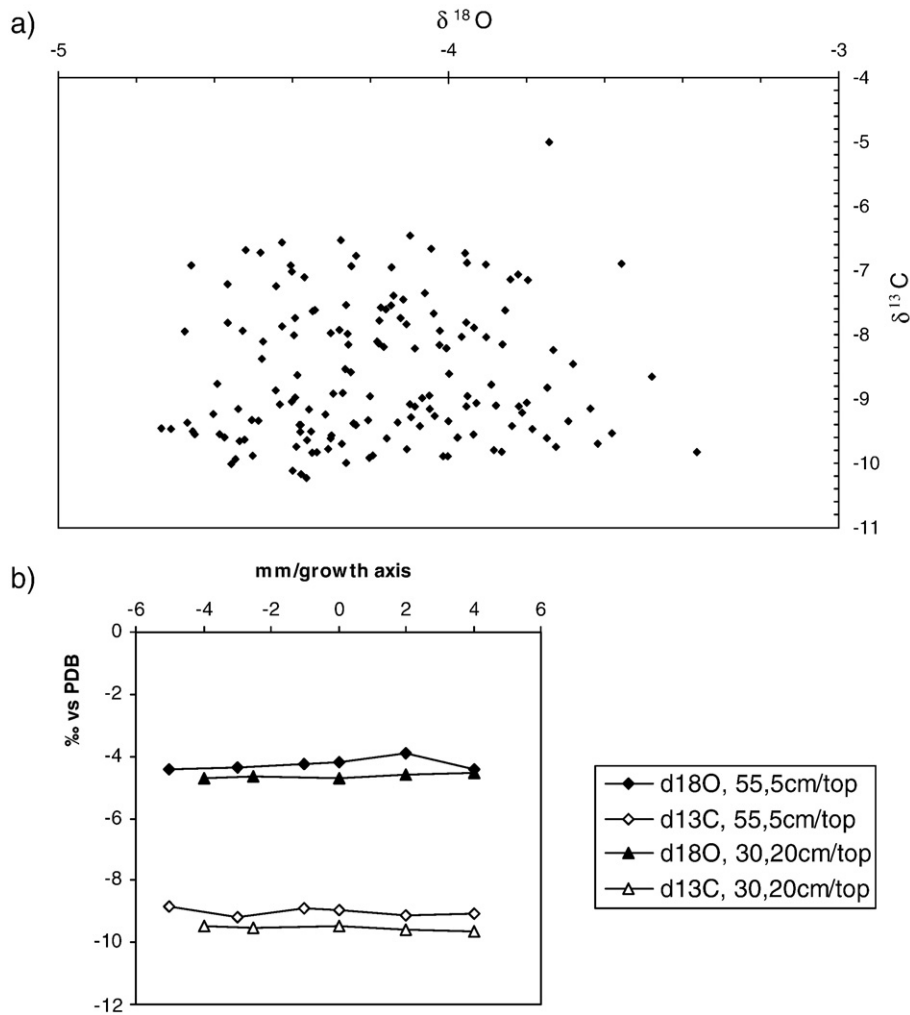


Fig. 6. a) $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs PDB). Both are given versus PDB standard. There is no correlation between the 2 signals, arguing for equilibrium deposition conditions for this stalagmite. b) Variations of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ along single growth layers at 30.2 and 55.5 cm/top. There is no noticeable enrichment in both studied layer, suggesting again equilibrium conditions.

stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ reflects changes in vegetation density and microbial activity in the soil above the cave, both being directly dependent on climate and especially on the temperature. Here, when climatic conditions improve, the vegetation cover develops and the microbial activity becomes denser, leading to lower $\delta^{13}\text{C}$ values of the soil atmosphere CO_2 values. In a typical soil atmosphere covered by C3 vegetation, $\delta^{13}\text{C}$ ranges from -20 to -26‰ . When climate gets drier and colder, the vegetation cover tends to be sparser and microbial activity is reduced. Consequently, CO_2 pressure in the soil decreases and more atmospheric carbon with a $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} \sim -6\text{‰}$ is mixed into the soil atmosphere and hence included in speleothems calcite. Thus $\delta^{13}\text{C}$ is suggested to be a proxy for warm and wet versus cold and dry conditions at Villars.

Oxygen isotopic composition in Villars speleothems generally displays less well marked variations and is not totally understood. Several factors that influence this signal can play in opposite directions. We speculate that changes in cave temperature, surface temperature and ocean isotopic composition could have opposing effects on the $\delta^{18}\text{O}$ in speleothems and thus result in variations which counteract each other. The Vil14 $\delta^{18}\text{O}$ profile confirms that in Villars speleothems the $\delta^{18}\text{O}$ does not clearly respond to climate changes in contrast to what is observed in other speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records which are controlled by rainfall amount changes (Yuan et al., 2004) or temperature variations (Spötl and Mangini, 2002).

5.1. A new high resolution record of part of MIS3 (52–28.9 ka)

Vil14 $\delta^{13}\text{C}$ profile is extremely similar to the two concomitant Villars stalagmites Vil9 and Vil27 (Fig. 8), which reinforces our confidence in this record (Genty et al., 2003, 2005). The comparison to the Greenland ice cores record led the authors to recognise the Dansgaard–Oeschger (DO) events in the $\delta^{13}\text{C}$ profiles. Here, we compare the Vil14 carbon stable isotopes record with NorthGRIP $\delta^{18}\text{O}$ record (GICC05 NorthGRIP time scale, based on laminae counting to 60 ka (Svensson et al., 2008)), with the already published Villars stalagmite records (Fig. 8) and we assign each main $\delta^{13}\text{C}$ feature to a known climatic event:

- two episodes between 52–49.8 ka and 47.8–44.2 ka with low $\delta^{13}\text{C}$, which constitute the two main $\delta^{13}\text{C}$ excursions, can be correlated to the DO14 and DO12 events respectively. This implies that the short peak between 49.8 and 49 ka is likely the DO13 event;
- the lighter $\delta^{13}\text{C}$ values of the very variable section between 44.1 and 41.8 ka likely coincides with the NorthGRIP DO11, with the optimum at 43 ka or eventually to both DO11 and DO10 events. This interval is not clear also in the former studied Villars stalagmites;
- the last part of the Vil14 record overlaps the DO9 to DO6 events, but giving the poor resolution, we cannot derive a more detailed comparison.

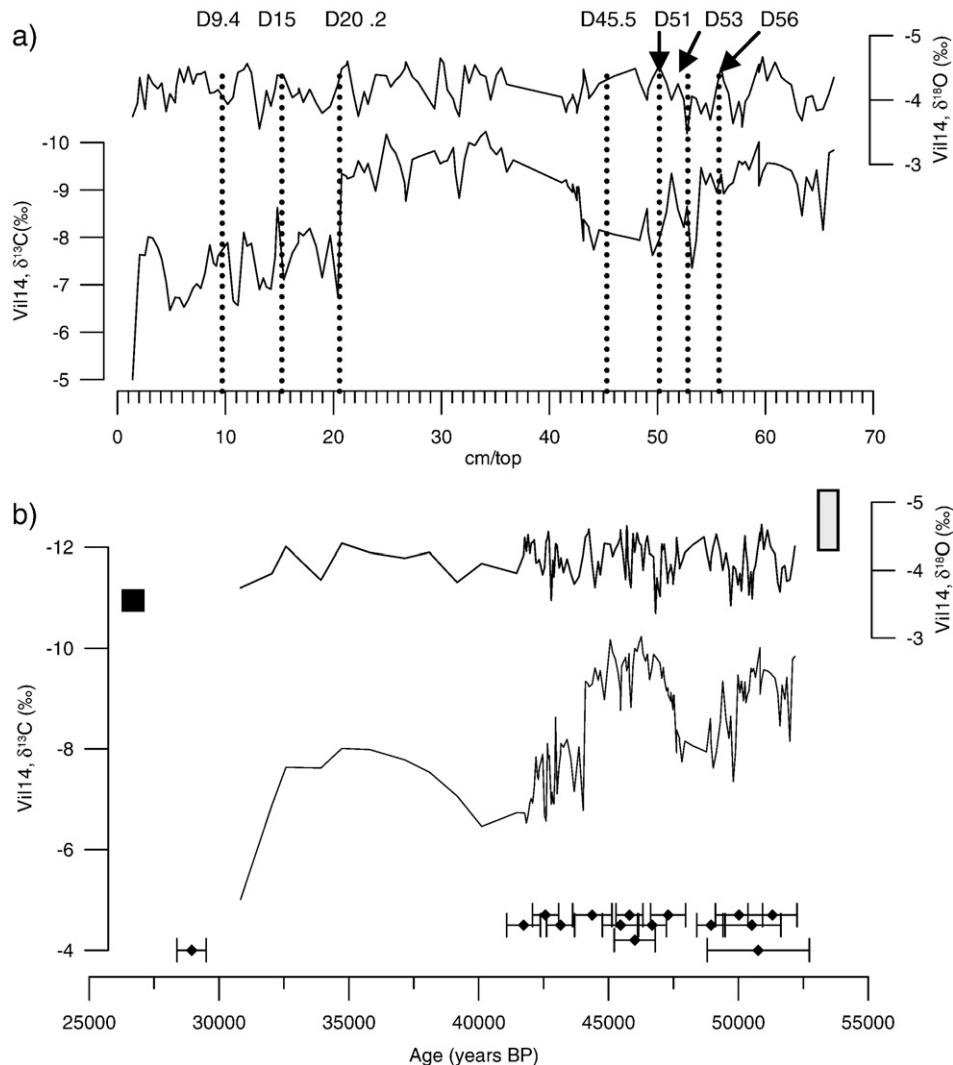


Fig. 7. (a) $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the Vil 14 sample versus cm/top. Note the reverse scale. Dotted lines indicate the major discontinuities (see Fig. 3). (b) $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the Vil 14 sample versus time. Black diamonds indicate the ^{230}Th -U dating and their 2σ error bars. The black rectangle represents modern calcite $\delta^{13}\text{C}$ (Genty et al., unpublished) and grey rectangle represents modern calcite $\delta^{18}\text{O}$ (Genty, 2008).

5.2. Vil14 interstadials substages: DO14 to DO11 events

The most prominent feature in Vil 14 $\delta^{13}\text{C}$ record is the DO12 event (Fig. 8). Based on our data the warming began abruptly at $\sim 47.8 \pm 0.6$ ka which is in good agreement with the Central Alps SPA49 and SPA126 $\delta^{18}\text{O}$ records (Kleegruben Cave, $47^\circ 48' \text{N}$; $11^\circ 67' \text{E}$, 2165 masl, (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006)) and also to the Chinese $\delta^{18}\text{O}$ record from Hulu cave ($32^\circ 30' \text{N}$, $119^\circ 10' \text{E}$, (Wang et al., 2001)). This is also consistent with the H5/DO12 transition observed at $\sim 46.9 \pm 1.9$ ka in the new NorthGRIP GICC05 time scale (Svensson et al., 2008). It is difficult to precisely define the duration of this transition, but based on our ^{230}Th -U data, it lasted less than a thousand years, involving a rapid response of vegetation and microbial activity to the climate improvement. After the transition, the $\delta^{13}\text{C}$ displays little variations (between -10.2 and -8.8%) for about $\sim 3.4 \pm 1.2$ ka until an abrupt cooling at 44.2 ± 0.7 ka which coincides with a petrographical discontinuity at 20.2 cm/top (Figs. 5 and 7). To explain the abruptness of the end of this interstadial, two hypotheses can be raised: 1) the growth stopped because of a change in the feeding water pathway e.g. due to an obstruction of the microfissures network, or 2) the threshold in water and CO_2 availability needed for speleothem growth was not reached because of inadequate climate conditions. It is important to note that, at the

end of the DO12 event, the Vil9 and Vil27 stalagmites also yield a discontinuity and the $\delta^{13}\text{C}$ increases with the same abruptness as found in Vil14 (Fig. 8). Consequently, it is more likely that the observed discontinuity in Vil14 (and in the two other stalagmites) is due to climate degradation. There is no increase of $\delta^{13}\text{C}$ before this discontinuity that could have shown that vegetation and microbial activity was reducing due to a progressive deterioration of climate (Fig. 8), as it was shown for the Vil9 sample around the H6 event (called “the Villars cold phase”) (Genty et al., 2003). Consequently, this deterioration was probably very abrupt. Reconstructions from pollen data are the only way to get temperature estimations in this region. This is why we compare our record with the Bouchet lake data (~ 300 km east from Villars, $44^\circ 54' \text{N}$, $3^\circ 47' \text{E}$; 1200 masl), which is the closest site where a pollen based climatic reconstruction was performed (Beaulieu et al., 1991). The cooling at the end of the DO12 observed in this record is estimated to be a mean annual temperature drop of about 5°C (Fig. 9). This event seems to coincide with the cooling of $\sim 8 \pm 2^\circ \text{C}$ observed in winter SST in the marine core MD04-2845, in the Bay of Biscay (45°N , 5°W , (Sánchez Goñi et al., 2008)) and with the one recorded in the North Atlantic marine gravity core M23414 ($53^\circ 54' \text{N}$, $20^\circ 28' \text{W}$; (Kandiano et al., 2004), Fig. 9) where the SST decreases in two steps, first with a rapid drop of 4°C followed by a more gentle decrease of the same amplitude.

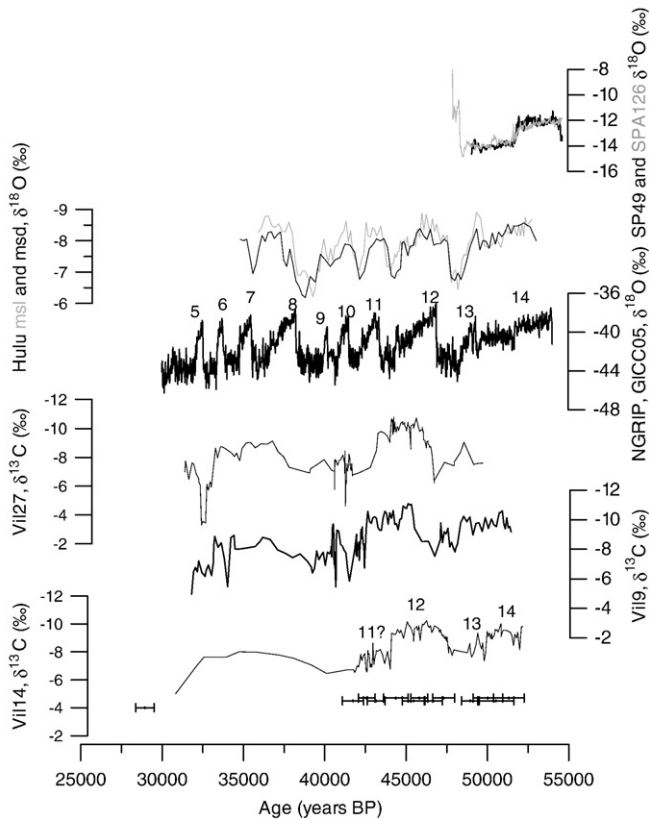


Fig. 8. Comparison of Vi14 $\delta^{13}\text{C}$ plotted along the age model inferred from ^{230}Th -U datings (black diamonds) (bottom part) to Vi19 $\delta^{13}\text{C}$ (Genty et al., 2003) and Vi127 $\delta^{13}\text{C}$ (Genty et al., 2005), North GRIP $\delta^{18}\text{O}$ (GICC05 (Svensson et al., 2008)), Hulu Cave MSD and MSL $\delta^{18}\text{O}$ (Wang et al., 2001), Klee gruben cave SPA 49 and SPA 126 records (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006).

We looked for any evidence of rainfall decrease, but the Bouchet lake estimates which is currently the only record to obtain such information in this area, do not show any spectacular changes (<100 mm, Fig. 9) of precipitation at this transition which might be due to its lower resolution (Beaulieu et al., 1991). Consequently, it appears that the air temperature change is an important factor that might have been responsible for these abrupt $\delta^{13}\text{C}$ variations. A short and very cold period may have occurred at 44.2 ± 0.7 ka, significantly reducing the vegetation and microbial activity above the cave and possibly leading to a short permafrost settlement, avoiding liquid water to get into the cave.

The identification of DO13 is less evident because of its short duration of less than thousand years (49.8 to 49 ka) and the limited resolution of our data. However, the timing of DO13 is in phase with its analogue in the Hulu cave and in the Vi19 records where it is well visible (Fig. 8).

Only the last part of the DO14 event has been recorded in stalagmite Vi14 (Fig. 8). However, evidence of significant rainfall (high growth rate) and developed life in the soil above the cave (low $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -10.1 to -8.15‰) is visible during this interstadial substage (Fig. 5).

It is striking to observe that the three DO events (DO14, DO13 and DO12) end in a same way: abruptly and likely with a cessation of growth marked by a petrographical discontinuity (Fig. 7). This might be due to rapid climate deterioration, as detailed for the end of the DO12 above (Fig. 9).

From 44.1 to 41.8 ka, Vi14 $\delta^{13}\text{C}$ is highly variable and includes a period of relatively high growth rate which can be related to the DO11 event (Figs. 5 and 8). A densification of the vegetation obviously happens, but it is apparently less intense in comparison to DO14-13-12

events, as the $\delta^{13}\text{C}$ minimum during this period is -8.63‰. This event was probably cooler than the former ones. Pollen based temperature anomaly reconstructions and SST data are in good agreement with this observation (Fig. 9) (Beaulieu et al., 1991; Kandiano et al., 2004).

5.3. Vi14 cold periods

The Vi14 record shows a well constrained cold period between DO13 and DO12 events and another one beginning after the DO11 event. Superimposed on this pattern, there is a global cooling from DO12 optimum to the end of the stalagmite growth at about 30 ka before present (Figs. 5, 7 and 8).

The first cold period (49.2–47.8 ka, Fig. 7) is characterised by a relatively high $\delta^{13}\text{C}$ (~-8‰) and two discontinuities (45.5 and 51 cm/top). Thus, it can be deduced that climate was colder (high $\delta^{13}\text{C}$) and possibly drier but this is not clearly visible in the growth rate curve due to the ^{230}Th -U sampling resolution. The presence of petrographical discontinuities in this part of the stalagmite might indicate that the growth was not continuous and may have been disturbed by changes in the infiltration and/or soil CO_2 production. The climate might have been dry enough to stop speleothem

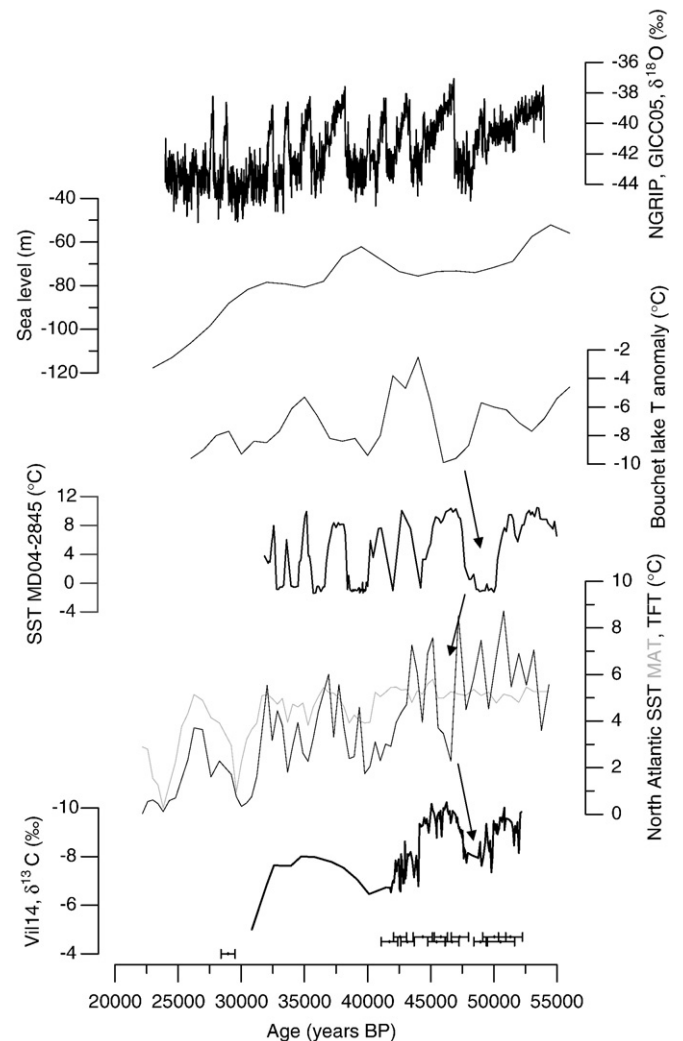


Fig. 9. Comparison of Vi14 $\delta^{13}\text{C}$ profile to temperature estimates from marine and lacustrine data: Temperature anomaly from the Bouchet lake; winter SST from MD04-2845 (Bay of Biscay, Sánchez Goñi et al., 2008) and M23414 (North Atlantic, Kandiano et al., 2004), Sea level infer from marine data (Waelbroeck et al., 2002). North GRIP $\delta^{18}\text{O}$ is plotted for land-mark. Black arrows are a possible correlation between the different imprints of the H5 event.

formation or a short permafrost may have occurred, preventing water to get into the cave. The temperature reconstruction from the Bouchet lake shows that, during this period, the mean annual temperature was $\sim 9^\circ\text{C}$ below the modern value at this site (Beaulieu et al., 1991), $\sim 10^\circ\text{C}$ for the Echets lake (~ 400 km east from Villars 45.48°N , 4.55°E , 267 masl (Guiot, 1990)) (Fig. 9). SST reconstruction of the Bay of Biscay displays values around $0 \pm 1^\circ\text{C}$, which is probably under-estimated but probably related to iceberg melting ((Sánchez Goñi et al., 2008) Fig. 9). Due to large uncertainties associated with these temperature estimations it is difficult to extrapolate these data and constrain the temperature in South-West France at that time. However, given modern mean annual temperature of 12.1°C (Table 1), and the seasonal temperature amplitude of $\sim 12^\circ\text{C}$ at the Villars site, the annual temperature, was probably close to the freezing point during the cold period between ~ 49.2 and ~ 47.8 . Seasonal freezing likely occurred and permafrost episodes were possible (Texier, 1996; Van Vliet-Lanoë, 2000).

In more central Europe, this climatic deterioration was recorded in two stalagmites from the Klee gruben Cave by a reduced growth rate between ~ 51.5 ka and ~ 47.8 ka and low $\delta^{18}\text{O}$ values, which are positively correlated with temperature in this cave (Spötl and Mangini, 2002; Spötl et al., 2006). During this period, marine sediment cores MD95-2042 and MD99-2331, taken off the Iberian margin, display a high planktonic $\delta^{18}\text{O}$ and a high percentage of *Neoglobobulimina pachyderma* (s) (Sánchez Goñi et al., 2000a,b, 2008). These features are synchronous with ice rafted debris peaks in these cores. In the Alboran Sea, SST reconstructions based on alkenone analysis on the MD95-2043 marine core indicate a drop of at least 4°C (Cacho et al., 1999) coinciding with a high abundance of *Neoglobobulimina pachyderma* (s) and steppic pollen (Sánchez Goñi et al., 2002). This period of cold and dry climate can be correlated to the North Atlantic Heinrich 5 event (Bond et al., 1992).

As, Vil14 displays a global trend towards higher $\delta^{13}\text{C}$ values since 46.3 ka as previously observed in stalagmites Vil9 and Vil27 (Fig. 8). This leads to the conclusion that stadial/interstadial substages alternations are part of a global climatic cooling from DO12 optimum to the stop of the stalagmite growth (Fig. 9). This decrease of temperature is also visible in the estimates obtained from the Bouchet lake pollen data (Beaulieu et al., 1991), indicating a drop of 8°C between DO12 event maximum and 30 ka (Fig. 9). A SST record from West Ireland also indicates this global pattern and a winter temperature decrease of 7°C for the same time period (Kandiano et al., 2004) (Fig. 9).

Also the growth rate of all three Villars stalagmites dramatically decreased after ~ 41 ka (Fig. 5 and 8), probably related to the Heinrich 4 event. Furthermore, the conical shape of the top of the Vil14 stalagmite (Fig. 3) indicates a drip rate decrease linked to water shortage. As a conclusion, all this shows that biogenic activity and water availability are more and more reduced, indicating that climate deteriorated progressively towards full glacial conditions. It is interesting to note that these three Villars stalagmites stopped growing approximately at the same time around 30 ka (Fig. 8). This is synchronous with a pronounced sea level drop described by Waelbroeck et al. (2002) (Fig. 9). Moreover, at 30 ka, winter temperature estimates off Ireland (Kandiano et al., 2004) display a drop of $\sim 5^\circ\text{C}$ (Fig. 9). It appears that, climate conditions went through a drastic threshold towards full glacial conditions around 30 ka. This apparently occurred synchronously with the beginning of the iceberg discharge related to Heinrich 3 event.

6. Conclusion

The Vil14 stalagmite provides a new stable isotopes record for a key period within MIS 3 (52–29 ka), from its optimum towards full glacial conditions. These new results complement and confirm recently published $\delta^{13}\text{C}$ records of two other Villars stalagmites,

reinforcing confidence in robustness of this signal. In this study it was possible to improve the chronology of the Villars $\delta^{13}\text{C}$ record by employing the MC-ICP-MS technique for ^{230}Th -U dating of Vil14. The advantage of MC-ICP-MS compared to the previously employed TIMS technique is a significant reduction in sample size for an individual ^{230}Th -U age and higher precision. The smaller sample sizes allow a higher spatial resolution for the age model. Furthermore a detrital correction is based on a measured detrital $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio in a clay sample from Villars cave, which is coherent with the bulk earth value often used for correction in the literature.

Climatic events of this period, which are recorded in the Greenland ice cores and North Atlantic sediment records, are found in the $\delta^{13}\text{C}$ profile and are also reflected in the petrography of the sample. In particular, DO14, DO13, H5, DO12 events (and to a lesser extent, the DO11 event) are recorded in the Vil14 data. It can be concluded that the soil biological activity during DO14, 13 and 12 events was well developed above the Villars Cave, suggesting warm and humid conditions. This is consistent with nearby lacustrine and marine data (Beaulieu et al., 1991; Genty et al., 2005; Sánchez Goñi et al., 2008). The three interstadial DO14, DO13 and DO12 events are particularly well visible in these paleoclimatic archives indicating that these warm episodes were important in this geographic area. One of the major characteristics noticed is that all these warm phases end abruptly, coinciding with a discontinuity marked by a clayey layer. The latter is maybe caused by a rapid cooling related to a short permafrost settlement. In the $\delta^{13}\text{C}$ record, the DO11 event appears very unstable and also colder than the former interstadial substages. Around 41.7 ± 0.7 ka the growth rate of Vil14 dramatically decreased, and we find relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values as similarly found for Vil9 and Vil27. The conical shape of the top of the stalagmite indicates a climate deterioration leading to a decrease of seepage water and decreasing biogenic CO_2 in the soil. Finally, since the cessation of growth for the three stalagmites is synchronous within dating error margin, we speculate that a climatic threshold for speleothem growth was reached around 30 ka. These results allow a better characterisation of the paleoclimatic context of this part of the MIS 3 in South-West France.

Acknowledgements

This work was funded by the CNRS and the CEA facilities through different programs (ECLIPSE, INSU). We thank H. Versaveau, the Villars Cave owner, and Thierry Baritaud from the SpeleoClub of Perigueux.

We acknowledge N. Frank and E. Pons-Branchu (LSCE) for their help and for fruitful discussions about Th-U dating. The clay chemistry treatment was done with the help of A. Gourgios, N. Frank and J.L. Reyss and the measurements were done by B. Kiefel and F. Chabaux from EOST. We are grateful to F. Mansouri for stable isotopes measurements. We also thank O. Mestre for providing meteorological data.

References

- Allen, J.R.M., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H.-W., Huntley, B., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S., Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature* 400, 740–743.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., Hawkesworth, Ch.J., 2003. Sea-Land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67 (17), 3181–3199.
- Barbante, C., Barnola, J.M., Becagli, S., Beer, J., Bigler, M., Bontoux, C., Blunier, T., Castellano, E., Cattani, O., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Debet, M., Delmonte, B., Dick, D., Falourd, S., Faria, S., Federer, U., Fischer, H., Freitag, J., Frenzel, A., Fritzsche, D., Fundel, F., Gabrielli, P., Gaspari, V., Gersonde, R., Graf, W., Grigoriev, D., Hamann, I., Hansson, M., Hoffmann, G., Hutterli, M.A., Huybrechts, P., Isaksson, E., Johnsen, S., Jouzel, J., Kaczmarek, M., Karlin, T.,

- Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Kohno, M., Lambert, F., Lambrecht, A., Lambrecht, A., Landais, A., Lawer, G., Leuenberger, M., Littot, G., Loulergue, L., Luthi, D., Maggi, V., Marino, F., Masson-Delmotte, V., Meyer, H., Miller, H., Mulvaney, R., Narcisi, B., Oerlemans, J., Oerter, H., Parrenin, F., Petit, J.R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Rothlisberger, R., Ruth, U., Rybak, O., Severi, M., Schmitt, J., Schwander, J., Siegenthaler, U., Siggaard-Andersen, M.L., Spahni, R., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Traversi, R., Udisti, R., Valero-Delgado, F., van den Broeke, M.R., van de Wal, R.S.W., Wagenbach, D., Wegner, A., Weiler, K., Wilhelms, F., Winther, J.G., Wolff, E., Members, E.C., 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* 444 (7116), 195–198.
- Beaulieu, J.L., Guiot, J., Reille, M., 1991. Long European pollen records and quantitative reconstruction of the last climatic cycle. In: Goodess, C.M., Palutikof, J.P. (Eds.), *Future Climatic Change and Radioactive Waste Disposal*, pp. 116–136. Norwich 1989, NIREX, NSS/R257.
- Begemann, F., Ludwig, K.R., Lugmair, G.W., Min, K., Nyquist, L.E., Patchett, P.J., Renne, P.R., Shih, C.Y., Villa, I.M., Walker, R.J., 2001. Call for an improved set of decay constants for geochronological use. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (1), 111–121.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M.L., Orchard, J., Grootes, P., Mayewski, P.A., Meese, D.A., 1994. Climate Correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. *Nature* 372 (6507), 663–666.
- Blunier, T., Brook, E.J., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* 291 (5501), 109–112.
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W., Labeyrie, L., McManus, J., Andrews, J., Huon, S., Jantschik, R., Clasen, S., Simet, C., Tedesco, K., Klas, M., Bonani, G., Ivy, S., 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the North-Atlantic Ocean during the Last Glacial Period. *Nature* 360 (6401), 245–249.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., Bonani, G., 1993. Correlations between climate records from North-Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* 365 (6442), 143–147.
- Brauer, A., Mingram, J., Frank, U., Gunter, C., Schettler, G., Wulf, S., Zolitschka, B., Negendank, J.F.W., 2000. Abrupt environmental oscillations during the Early Weichselian recorded at Lago Grande di Monticchio, southern Italy. *Quaternary International* 73–4, 79–90.
- Cacho, I., Grimalt, J.O., Pelejero, C., Canals, M., Sierro, F., Flores, J.A., Shackleton, N., 1999. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography* 14, 698–705.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A., Asmerom, Y., 2000. The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology* 169 (1–2), 17–33.
- Combouret-Nebout, N., Turon, J.L., Zahn, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K., 2002. Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the past 50 k.y. *Geology* 30 (10), 863–866.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-yr ice-core record. *Nature* 364, 218–220.
- Genty, D., 2008. Paleoclimate research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology* 37 (3), 173–191.
- Genty, D., Massault, M., 1999. Carbon transfer dynamics from bomb-14C and d13C time series of a laminated stalagmite from SW France—Modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (10), 1537–1548.
- Genty, D., Baker, A., Barnes, W., 1997. Comparison of annual luminescent and visible laminae in stalagmites. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes* 325 (3), 193–200.
- Genty, D., Massault, M., Gilmour, M., Baker, A., Verheyden, S., Kepens, E., 1999. Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS 14C and TIMS U/Th ages on two Holocene stalagmites. *Radiocarbon* 41 (3), 251–270.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* 421, 833–837.
- Genty, D., Combouret-Nebout, N., Hatté, C., Blamart, D., Ghaleb, B., Isabelle, L., 2005. Rapid climatic changes of the last 90 kyr recorded on the European continent. *Comptes Rendus Geoscience* 337 (10–11), 970–982.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., Zouari, K., Chkir, N., Hellstrom, J., Wainer, K., Bourges, F., 2006. Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African delta C-13 stalagmite profiles—comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Reviews* 25 (17–18), 2118–2142.
- Guiot, J., 1990. Methodology of the Last Climatic Cycle Reconstruction in France from Pollen Data. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 80 (1), 49–69.
- Hendy, C.H., 1971. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 801–824.
- Hoffmann, D.L., 2008. Th-230 isotope measurements of femtogram quantities for U-series dating using multi ion counting (MIC) MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 275 (1–3), 75–79.
- Hoffmann, D.L., Prytulak, J., Richards, D.A., Elliott, T., Coath, C.D., Smart, P.L., Scholz, D., 2007. Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 264 (2–3), 97–109.
- Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C.U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B., Steffensen, J.P., 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature* 359, 311–313.
- Kandiano, E.S., Bauch, H.A., Müller, A., 2004. Sea surface temperature variability in the North Atlantic during the last two glacial-interglacial cycles: comparison of faunal, oxygen isotopic, and Mg/Ca-derived records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 204, 145–164.
- Ludwig, K.R., 2003. *Isoplot 3.0*. Berkeley Geochronology Center Special Publication, vol. 4.
- Sánchez Goñi, M.F., Turon, J.L., Eynaud, F., Gendreau, S., 2000a. European climatic response to millennial-scale changes in the atmosphere-ocean system during the Last Glacial period. *Quaternary Research* 54, 394–403.
- Sánchez Goñi, M.F., Turon, J.L., Eynaud, F., Shackleton, N.J., Cayre, O., 2000b. Direct land/sea correlation of the Eemian, and its comparison with the Holocene: a high-resolution palynological record off the Iberian margin. *Geologie en Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences* 79 (2/3), 345–354.
- Sánchez Goñi, M.F., Cacho, I., Turon, J.L., Guiot, J., Sierro, F.J., Peyrouquet, J.P., Grimalt, J.O., Shackleton, N.J., 2002. Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Climate Dynamics* 19 (1), 95–105.
- Sánchez Goñi, M.F., Landais, A., Fletcher, W.J., Naughton, F., Desprat, S., Duprat, J., 2008. Contrasting impacts of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quaternary Science Reviews* 27 (11–12), 1136–1151.
- Spötl, C., Mangini, A., 2002. Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 507–518.
- Spötl, C., Mangini, A., Richards, D.A., 2006. Chronology and paleoenvironment of Marine Isotope Stage 3 from two high-elevation speleothems, Austrian Alps. *Quaternary Science Reviews* 25 (9–10), 1127–1136.
- Svensson, A., Andersen, K.K., Biegler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J.P., Vinther, B.M., 2008. A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past* (4), 47–57.
- Texier, J.P., 1996. Presence of large non-sorted polygons located on the south side of the Gironde Estuary (France): interpretation and paleoclimatic implications. *Géographie Physique Et Quaternaire* 50 (1), 103–108.
- Thornthwaite, C.W., 1954. The Measurement of Potential Evapotranspiration. 225 pp.
- Van Vliet-Lanoë, B., 2000. Extension du pergélisol en Europe au dernier Maximum glaciaire (20 ka BP). Extrait de la Lettre n°10 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC).
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J.C., McManus, J.F., Lambeck, K., Balbon, E., Labracherie, M., 2002. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews* 21 (1–3), 295–305.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science* 294, 2345–2348.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7), 1217–1232.
- Wulf, S., Kraml, M., Brauer, A., Keller, J., Negendank, J.F.W., 2004. Tephrochronology of the 100 ka lacustrine sediment record of Lago Grande di Monticchio (southern Italy). *Quaternary International* 122, 7–30.
- Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R.L., Dykoski, C.A., Kelly, M.J., Zhang, M., Qing, J., Lin, Y., Wang, Y., Wu, J., Dorale, J.A., An, Z.S., Cai, Y., 2004. Timing, duration, and transitions of the last Interglacial Asian Monsoon. *Science* 304, 575–578.

**Annexe A III: article publié
(Participation)**

Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmite profiles—comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites

D. Genty^{a,b,*}, D. Blamart^a, B. Ghaleb^b, V. Plagnes^c, Ch. Causse^d, M. Bakalowicz^e, K. Zouari^f, N. Chkir^f, J. Hellstrom^g, K. Wainer^{a,b}, F. Bourges^h

^aLSCE, UMR CEA/CNRS 1572, L'Orme des Merisiers CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette cedex, France

^bGEOTOP, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, succ. Centre-Ville, H3C 3P8, Montréal, Canada

^cUMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, cc123, 75252 Paris Cedex, France

^dCNRS Laboratoire de Moulis, 09200 Saint-Girons, France

^eISTEEM, Hydrosiences, CNRS-UMII, CC MSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France

^fLRAE ENIS, Route de Soukra, BP W, 3038 Sfax, Tunisie

^gThe School of Earth Sciences, The University of Melbourne, VIC 3010 Australia

^hGéologie-Environnement-Conseil, F-09200 Saint-Girons, France

Received 1 May 2005; accepted 31 January 2006

Abstract

The last deglaciation and its climatic events, such as the Bølling–Allerød (BA) and the Younger–Dryas (YD), have been clearly recorded in the $\delta^{13}\text{C}$ profiles of three stalagmites from caves from Southern France to Northern Tunisia. The three $\delta^{13}\text{C}$ records, dated by thermal ionization mass spectrometric uranium–thorium method (TIMS), show great synchronicity and similarity in shape with the Chinese cave $\delta^{18}\text{O}$ records and with the marine tropical records, leading to the hypothesis of an in-phase (between 15.5 and 16 ka $\sim \pm 0.5$ ka) postglacial warming in the Northern Hemisphere, up to at least 45°N. The BA transition appears more gradual in the speleothem records than in the Greenland records and the Allerød seems warmer than the Bølling, showing here close similarities with other marine and continental archives. A North–South gradient is observed in the BA trend: it cools in Greenland and warms in our speleothem records. Several climatic events are clearly recognizable: a cooler period at about 14 ka (Older Dryas (OD)); the Intra-Allerød Cold Period at about ~ 13.3 ka; the YD cooling onset between 12.7 and 12.9 ± 0.3 ka. Similar to the BA, the YD displays a gradual climate amelioration just after its onset at 12.75 ± 0.25 ka, up to the Preboreal, and is punctuated by a short climatic event at 12.15 ka. Even though the Southern Hemisphere stalagmite records seem to indicate that the postglacial warming started about ~ 3 ka ± 1.8 ka earlier in New Zealand ($\sim 41^\circ\text{S}$), and about ~ 1 to ~ 2 ka earlier in South Africa (24.1°S), large age uncertainties, essentially due to slow growth rates, make the comparison still perilous. The overall $\delta^{13}\text{C}$ speleothem record seems to follow a baseline temperature increase controlled by the increase in insolation and punctuated by cold events possibly due to the N-America freshwater lake discharges.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The last deglaciation is punctuated by several climate events (i.e. transitions toward warm periods like the Bølling–Allerød or abrupt cooling such as the OD and YD), whose timing, amplitude, and distribution on the Earth are of primary importance if we want to understand their causes. It is certainly the best documented period of major climatic changes due to high resolution records from the ice core records (Alley et al., 1993; Dansgaard et al.,

*Corresponding author.

E-mail addresses: Dominique.Genty@cea.fr (D. Genty), ghaleb.bassam@uqam.ca (B. Ghaleb), Valerie.Plagnes@ccr.jussieu.fr (V. Plagnes), c.causse@free.fr (C. Causse), Michel.Bakalowicz@msem.univ-montp2.fr (M. Bakalowicz), Kamel.Zouari@enis.rnu.tn (K. Zouari), j.hellstrom@unimelb.edu.au (J. Hellstrom).

1993; Thompson et al., 1995; NorthGRIPmembers, 2004; EPICA, 2004), the ocean core records (Flower et al., 2004; Hendy et al., 2002; Hughen et al., 1995; Waelbroeck et al., 2001), the continental marine records (Turon et al., 2003) and the lake records (Allen et al., 1999; Grafenstein Von et al., 1999; Magri and Sadori, 1999; Stager et al., 2002; Zolitschka, 1992). Despite all these, there are still some uncertainties about the exact origin of the climate events of this period (i.e. the abrupt YD onset, the Older Dryas, the Inter Allerød Cold Period), the difference in the onset of deglaciation between the Northern and Southern Hemispheres, the occurrence and amplitude of the YD in the Southern Hemisphere, the climate variability during events such as the BA or the YD, etc. Difficulties in obtaining accurate absolute ages is certainly the main obstacle to resolving these questions: ^{14}C ages are complicated by the occurrences of ^{14}C plateaus during the deglaciation and by dead carbon fraction uncertainties; ice core layer counting appears difficult during cold and low accumulation periods like the YD; and finally, climatic signals are extremely various, from water stable isotopes to pollen in marine cores, that any comparison has to seriously consider the complexity of each proxy. It is likely that, depending on geographical location, latitude, and distance from the ocean, the deglaciation generated different imprints in palaeoclimatic records. Consequently, in order to get a better pattern of this period, the study of many geographically widespread records is necessary. Indeed, the goal behind an improved understanding of the BA/YD events is also to improve our understanding of the Dansgaard–Oeschger events that occurred during the last glacial period and whose origin might be similar (Blunier et al., 1998; Bond et al., 2001; Rahmstorf, 2003). In both cases, there are still questions about the origin of such sudden climatic shifts. Although the idea that large inputs of fresh water due to the melting of ice caps and discharge of water stored in huge North American lakes strongly reduced the North Atlantic ocean circulation is still the consensual hypothesis for events such as the YD, other hypotheses, involving a bipolar seesaw of a complex ocean–ice–atmosphere system (Blunier and Brook, 2001), stochastic resonance in an ocean–atmosphere climatic model (Ganopolski and Rahmstorf, 2002) or external forcing like solar activity variation are also evoked (Bond et al., 2001; Goslar et al., 1999; Hughen et al., 2000; Rahmstorf, 2002; Renssen et al., 2000; van Geel et al., 2003). The uncertainty in the causes is essentially due to the lack of accurate and absolute dated records, and to the uneven distribution of these records, especially on the continent (besides polar ice core archives), in the Southern Hemisphere and in low latitudes.

Well dated records of the last deglaciation on the European continent are rare, especially those whose dating is absolute thanks to annual layers counting or uranium–thorium dating and which possess a continuous record. Among them, there is the Lake Monticchio record where varve counting coupled with ^{14}C measurements on

organic matter allowed pollen–climate reconstructions of the last 102 ka (Allen et al., 1999). The last deglaciation and the YD are clearly recorded in this record, although with a low resolution due to pollen sampling constraints. Some stalagmites from Germany and Austria have partly recorded the last deglaciation period, but there was either a hiatus during the glacial–interglacial transition (Sauerland caves, western Germany) (Niggemann et al., 2003), or low resolution which prevented a good time constraint through this period (Hölloch Cave stalagmite where the Younger-Dryas and the Bölling Allerød occupy a few millimeters and where only two U/Th dated points could be made; (Wurth et al., 2004). The continuous Soreq Cave record (Israel) has brought precious information about the millennial scale climatic variation of the last 250 ka, as well as the Sapropel events linked to changes in the humidity and temperature of the Mediterranean Sea; the last deglaciation period was also recorded here in a composite record but the resolution for this particular period needs to be improved (Bar-Matthews et al., 2000; Bar-Matthews et al., 1999, 2003b). A very recent study shows that the last deglaciation was recorded in a 16.5 ka continuous stable isotopic record of a stalagmite from the Savi Cave (South-Eastern Alps of Italy) (Frisia et al., 2005). But here too, the transition from glacial to the beginning of the warming is not recorded and the transitions to the BA and to the YD are not clear because of a very slow growth rate during this period and very few U–Th ages (no age between 13.5 and 10.7 ka).

Outside of Europe there are also few speleothem records that cover the last deglaciation or a part of it: a stalagmite from the Onondaga Cave (Missouri, US) recorded a part of the Allerød–YD period in its stable isotopic profiles. Its very short growing period, about 0.8 ka long, and the uncertainties in the chronology do not allow any solid comparison with other records (Denniston et al., 2001). Chinese caves have recently brought well U/Th dated speleothem records: Hulu Cave (or Tangshan Cave) in East China and Dongge Cave in South China which both show striking similarities with the Greenland ice core records (Dykoski et al., 2005; Wang et al., 2001; Zhao et al., 2003). In the Southern Hemisphere, the New Zealand speleothems ($\sim 41^\circ\text{S}$) have recorded the last deglaciation linked with changes in the convergence of subtropical and sub-Antarctic waters (Hellstrom and McCulloch, 2000; Hellstrom et al., 1998; Williams et al., 2004). South Africa speleothem records also display a clear pattern of the last deglaciation in an area where other palaeoclimate proxies are very rare; they have shown that the temperature changed by about 6°C during this period (Holmgren et al., 2003; Talma and Vogel, 1992). From the above examples, it appears that speleothems can unravel the timing and the climatic structure of the last deglaciation in specific areas and thus help to better understand them: the chronology that relies on the U–Th analyses avoids the problems inherent to the ^{14}C dating methods and the climatic signal extracted from the calcite stable isotopes is relatively well

understood. But, up to now, there have been no such speleothem records in Europe that allow to decipher climatic events in the BA or YD periods, the timing of the beginning of the warming following the pleniglacial. The results we present in this study show a continuous speleothem record of the last deglaciation, and of the associated events such as the YD and the BA) on a NW-SE transect, in three different sites (Fig. 1): Villars Cave (SW-France, 45.30°N, 0.50°E, 175 m asl; Vil-stm11 stalagmite), Chauvet Cave (S-France, 44.23°N; 4.26°E; 240 m asl; Chau-stm6 stalagmite) and La Mine Cave (Central Tunisia, 35°N, 9.5°E, 1000 m asl; Min-stm1 stalagmite) (Fig. 1). The chronology was constructed through 29 thermal ionisation mass spectrometric uranium-thorium datings and climatic variations were characterized by 418 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements made along the growth axis of the stalagmites. All these sites are situated relatively close to the North Atlantic basin and thus have likely been influenced by any changes in this key area (i.e. ocean circulation, ice-sheet flooding dynamics, ocean–atmosphere interactions). The novelty of this study is also the use of the calcite $\delta^{13}\text{C}$ instead of the calcite $\delta^{18}\text{O}$ as a palaeoclimatic signal, which here appears much less variable from one site to another and also much more coherent when compared with the other records.

2. Site and sample descriptions

2.1. Villars Cave (45.30°N, 0.50°E, 175 m asl)

Villars Cave is located in a low porous Bajocian limestone at a depth of between 10 and 40 m. It is formed by a complex network of small galleries (1–3 m large) with some rare decametric chambers; the whole length of the cave is about 10 km and there are now only 2 small natural

entrances, far from each other, which explains why there is no noticeable air movement in the cave. Only during very cold periods can one occasionally observe a slight vapour plume at the small upper entrance. The present day vegetation above the cave consists of a deciduous forest of oak and hornbeam and the soil is between 0 and 20 cm thick, typical of an oceanic climate with mild winters (snow is rare) and relatively humid summers. Since 1993, the Villars Cave has been monitored for the hydrology (drip rate under stalactites; rainfall), temperature, air pressure and other environmental factors with automatic stations. Monthly seepage sampling, for the stable isotopes and geochemistry analyses, has also been done since this date, as well as modern calcite deposition experiments (Baker et al., 1998; Genty et al., 2001b). Averaged temperature in the upper galleries is $12.3 \pm 0.2^\circ\text{C}$, and $11.3 \pm 0.1^\circ\text{C}$ deeper in the cave. This difference might be due to the different orientation of the hill flanks that receive the rainfall feeding the stalagmites. Mean annual temperature from the nearby meteorological station (Nontron, 15 km far) is $12.2 \pm 0.7^\circ\text{C}$ (15 years) which is close to the upper galleries cave temperature (Table 1). While the annual cave temperature is very stable, there is a high seasonality in the outside air temperature with a mean summer (months JAS) temperature of $18.7 \pm 1.2^\circ\text{C}$ and a mean winter (JFM) temperature of $6.8 \pm 1.1^\circ\text{C}$. Mean annual rainfall is 1031 mm and it may vary by >500 mm from year to year. Note that the rainfall is distributed throughout the year (Fig. 2a). As a consequence, it is the seasonal temperature variations that control the water balance: the evapotranspiration is high in summer months leading to a negative theoretical water excess (rainfall minus evapotranspiration from the Thornthwaite calculation; Baker et al., 2000 and Fig. 2a) between about May and October. Water excess is positive in Villars from November to about April, which should

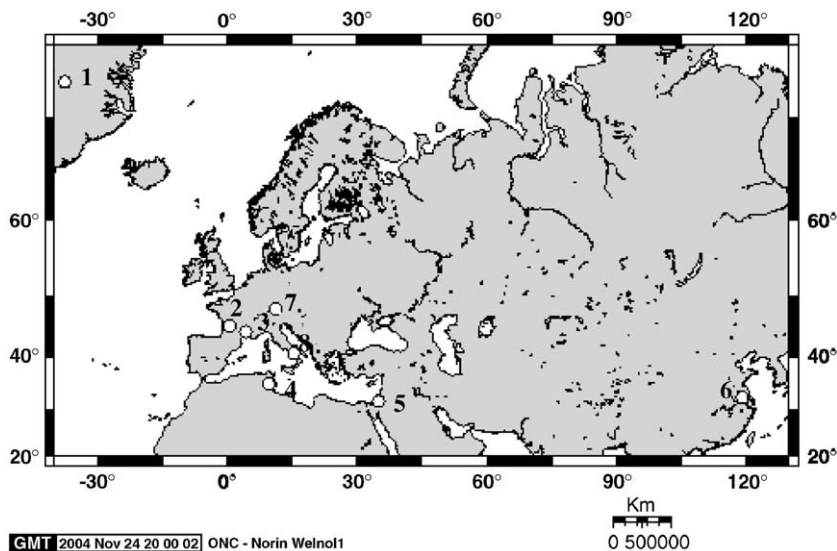


Fig. 1. Sites studied: 2 = Villars Cave (45.30°N, 0.50°E); 3 = Chauvet Cave (44.23°N, 4.26°E); 4 = La Mine Cave (35°N, 9.5°E). 1 = GRIP and GISP2 ice cores; 5 = Soreq Cave, Israel (Bar-Matthews et al., 2003b); 6 = Hulu Cave, China (Wang et al., 2001); 7 = Ammersee Lake, Germany (Grafenstein Von et al., 1999); 8 = Monticchio Lake, Italy (Allen et al., 1999).

Table 1
Meteorological settings of the studied sites (see Fig. 2 legend)

| Cave | $R_{\text{ann.}, \text{sep} \rightarrow \text{aug.}}$ (mm) | $R_{\text{nov.} \rightarrow \text{apr.}}$ (mm) | $R_{\text{may} \rightarrow \text{oct.}}$ (mm) | $T_{\text{ann.}, \text{sep} \rightarrow \text{aug.}}$ (°C) | Winter Tjfm (°C) | Sum. T jas (°C) | ETP _{ann.} (mm) | WE _{ann. > 0} (mm) |
|--|--|--|---|--|------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| Villars 45.44 °N, 0.78 °E (Nontron, 1984 → 2004) | 1031 (194) | 586 (181) | 102 (5) | 12.2 (0.7) | 6.8 (1.1) | 18.7 (1.2) | 720 (38) | 535 (197) |
| Chauvet 44.23 °N, 4.26 °E (Orgnac, 1999 → 2001) | 849 | 527 | 555 | 13.2 | 7.2 | 21.2 | 764 | 397 |
| La Mine (Tunisia) 36.03 °N, 9.68 °E (Kairouan) | 306 | 150 | 84 | 19.5 | 12.8 | 26.6 | 975 | 17 |

ETP = evapotranspiration deduced from the Thornwaite formula (Thornthwaite, 1954). The annual water excess is the sum of the monthly water excess that is positive. Numbers in brackets indicate 1 sigma interannual variability for Villars where we have enough yearly data.

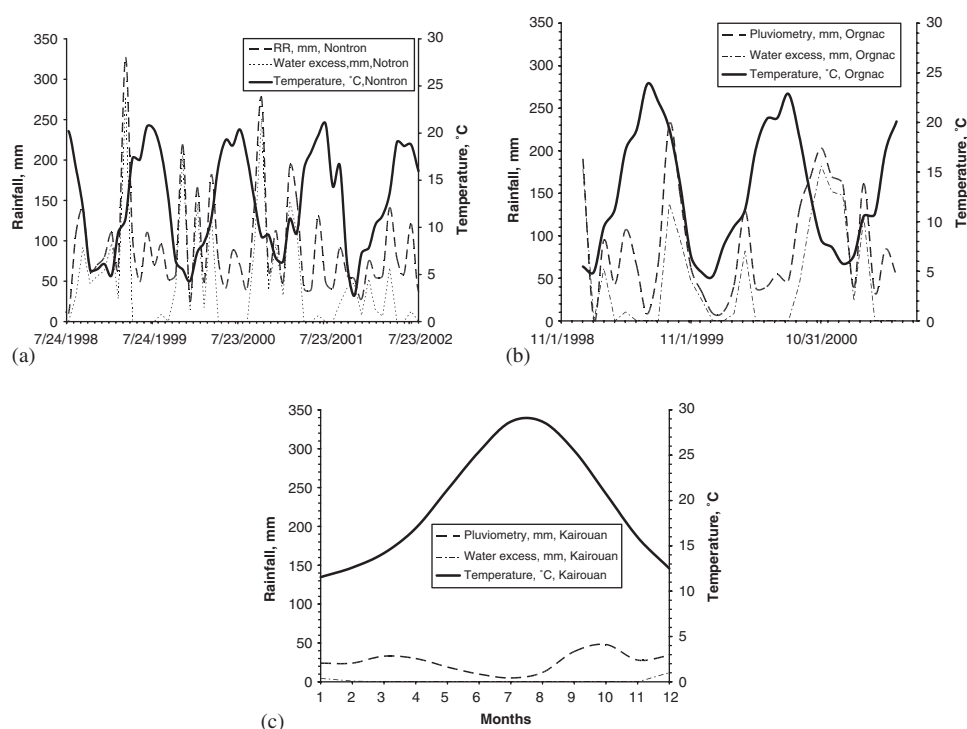


Fig. 2. Meteorological records from the closest meteorological stations from the caves studied : Nontron \approx 15 km from Villars Cave, Orgnac \approx 15 km from Chauvet Cave and Kairouan \approx 25 km from La Mine Cave. The water excess is the rainfall minus the evapotranspiration deduced from the Thornthwaite formula (Thornthwaite, 1954); it corresponds to the theoretical quantity of water that infiltrates in a karstic terrain.

correspond to the period when the karst recharge occurs. Monitoring in the Villars Cave for about 10 years had shown that the drip rate in the cave displays a seasonal behaviour, with an abrupt increase in November, which coincides with the beginning of the recharge. However, first results of stable isotope monitoring of the seepage water and of the rainfall at Villars indicates that the dripping water feeding the stalagmite ($-6.33\text{‰} \pm 0.18$ (1 σ), $n = 93$; Table 2) is very close to the annual rainfall $\delta^{18}\text{O}$ weighted by the quantity of rain during the entire year ($-6.2\text{‰} \pm 0.5$ (1 σ), from 1997 to 2002 AD; Fig. 3) and not only by the quantity of rain when the water balance is in excess (positive water excess, between November and April, which

is theoretically the water that infiltrates). This result would signify that the summer rains also participate in the seepage water $\delta^{18}\text{O}$ signal, which is usual in karstic terrains where the runoff is very limited and microfissures of the host rock allow rapid infiltration.

The Vil-stm11 stalagmite (Fig. 4) was found more than 200 m from the entrance, in the deep part of the cave about 40 m below the surface. It is 23.3 cm long and is essentially made of columnar calcite crystals that are coalescent (Kendall and Broughton, 1978), which makes the polished section appear dark and compact (Genty et al., 1997). The first 3 cm show an opalescent calcite (compact and “milky”) that coincides with the first stages of the growth

Table 2

Isotope composition of the seepage water (sw) and of the rainfall (r) of the three studied sites

| Cave | $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ | δD_{sw} | $\delta^{18}\text{O}_{\text{r}}$ | δD_{r} |
|----------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Villars (Le Mas) | −6.3 ($n = 93$) | −38.3 ($n = 93$) | −6.2 (1997→2002) | −32.5 (1997→2002) |
| Chauvet (Orgnac) | −6.8 ($n = 27$) | −42.3 ($n = 27$) | −6.5 (2000→2001) | −40.9 (2000→2001) |
| La Mine (Tunis/Sfax) | −6.2 ($n = 1$) | −32.8 ($n = 1$) | −6.7 ^a (1992–2001, IAEA) | −39.7 ^a (1992–2001, IAEA) |

All the data have been weighted by the rainfall and come from in situ or nearby monitoring except for the rainfall above La Mine Cave where we used the IAEA data of Tunis and Sfax corrected by an altitudinal gradient of $-0.3\text{‰}/100\text{ m}$.

^aThe rainfall isotopic composition of the La Mine site is not accurate due to the interpolation between two stations of Tunis and Sfax and also because of the altitudinal correction.

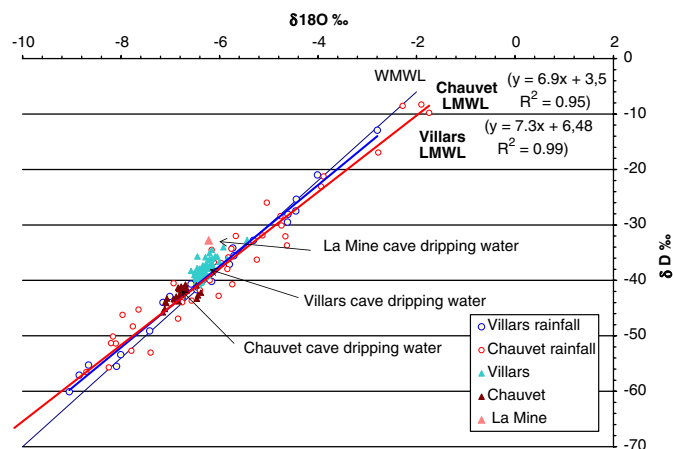


Fig. 3. Isotopic composition of the seepage water and of the rainfall at the three sites studied.

between 16 and 14 ka. We already observed such a fabric on the coldest periods in other stalagmites from the Villars Cave, just before their natural stop around 30 ka ago (Genty et al., 2003); it is certainly linked with specific environmental conditions but still not yet well understood. Four visible discontinuities made of infra-millimetric detrital layers occur at 7.1, 10.6, 20 and 21.9 cm from the base.

2.2. Chauvet Cave ($L = 44.23^\circ\text{N}$; $l = 4.26^\circ\text{E}$; 240 m asl)

Chauvet Cave, more than 200 m long, overlooks the Ardèche River canyon at a height of about 100 m. Its galleries developed in lower Cretaceous limestone whose permeability, like for Villars Cave, is mainly due to the microfissure network. There is more than 50 m of limestone above the ceiling of the cave, which explains the 2- to 4-day lag between any strong rainfalls and flooding in some parts of the cave. Chauvet Cave consists of a succession of very large chambers ($> 50\text{ m}$) whose present day entrance is a small passage (originally less than 1 m). The latter opens at the base of the limestone cliff and arrives at the ceiling of a large chamber, about 10 m in height. But the original entrance, about 10 m below, was certainly larger in order to allow the passage of cave bears and prehistoric humans for millennia; it collapsed, probably abruptly, between about 26 ka and 11.5 ka (Delannoy et al., 2001; Genty et al.,

2004b). Present day ventilation in the cave is poor and the CO_2 concentration high (Bourges et al., 2001). Its recent discovery, in December 1994 (Chauvet et al., 1995), was a revolution for prehistoric art history, especially because of its very old (i.e. $> 30\text{ ka}$) and elaborate paintings (Clottes et al., 1995; Valladas et al., 2001). The surface above the cave is covered by a typical Mediterranean vegetation composed of small bushes and sparse green oaks. As at the Villars site, the soil is very thin (i.e. between 0 and 20 cm thick). The climatic condition above the Chauvet Cave is mainly due to Atlantic storm tracks, like for the Villars site, but it has some Mediterranean influences with slightly warmer temperatures and lower annual rainfall (Table 1). Mean cave temperature is $13.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$, which is close to the annual outside temperature (13.2°C , Table 1). Average annual rainfall is 849 mm; it is very variable ($> \pm 100\text{ mm}$) from one year to the next and there is no marked humid season. The average seepage water $\delta^{18}\text{O}$ is $-6.84\text{‰} \pm 0.14$ (1σ), ($n = 27$) which is slightly lower than the weighted mean annual rainfall $\delta^{18}\text{O}$ at Orgnac (-6.5‰ for the year 2000–2001; Fig. 3), but because we have only two years of measurement, this difference might not be significant. Note that the seepage water $\delta^{18}\text{O}$ value is slightly lower than in Villars Cave, possibly because of the higher altitude and because of its more continental position (Fig. 3).

The Chau-stm6 stalagmite is 67.2 cm long and has no visible hiatuses. The calcite is made of typical coalescent columnar fabric crystals (dark and compact on the polished sections) in the first 15 cm and in the last 10 cm, while the rest of the sample is slightly porous (mostly small intercrystalline porosity with occasionally visible growth lamina). It is interesting to note that Chau-stm6 grew on the archaeological soil of Chauvet Cave where charcoal particles brought in by humans have been found. The U–Th age of the first layers of the Chau-stm6 stalagmite, dated by U–Th at $32870 \pm 625\text{ yr}$, confirmed the ancient age of the nearby charcoal particles dated by ^{14}C AMS at $30550 \pm 370\text{ yr BP}$ uncalibrated ^{14}C age; (Genty et al., 2004b).

2.3. La Mine Cave (36.03°N , 9.68°E , 975 m asl)

La Mine Cave is located in the North of Tunisia, in Aptian Cretaceous limestone. Its small entrance, which is in fact an abandoned mine, opens on the flank of a mountain whose peak is 1305 m high. The main chamber,

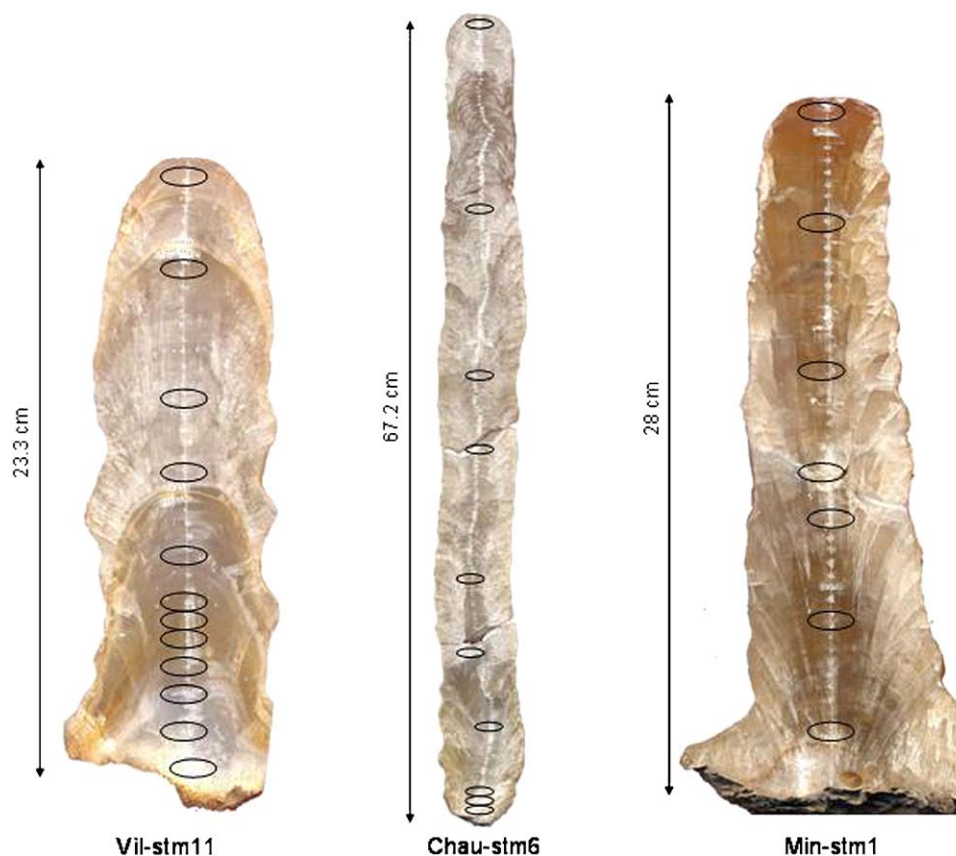


Fig. 4. Polished sections of the sample studied. Black circles indicate the U–Th samples.

where the stalagmite was sampled, is situated at the extremity of a narrow mine gallery about 250 m long, plunging 50 m deep. The mean annual rainfall at the nearby Kairouan meteorological station is 306 mm, which is significantly lower than at the two previous sites (Table 1) with a minimum during the summer (May → Sept.). Such a low rainfall associated with higher temperatures yields a very low water excess (Table 1). The average cave temperature is between 13 and 14 °C, which is much lower than the Kairouan average temperature (19.5 °C) because of the altitude. Winters are relatively mild with less than 10 days below freezing/year, which allows the growth of some green oak, Alep pine and Montpellier maple. Above the cave the soil is thin and the vegetation mostly composed of sparse trees and bushes. Most of the precipitation at this latitude in Northern Africa is linked with north-west winter storm track pathways and is not influenced by the monsoon (Gasse, 2000). The seepage isotopic composition made on only one sample (−6.2‰) appears higher than the rainfall composition (−6.7‰) (Table 2, Fig. 3). However the large uncertainties of the latter due to the interpolation between the Tunis and Sfax stations and to the altitude correction prevent any conclusion about a possible seasonal effect on the seepage water (i.e. more infiltration during winter).

Min-stm1 stalagmite was found in a large chamber (about 100 × 70 m), situated 50 m below the surface and

about 300 m from the entrance. Along its 28 cm height it is composed of a typical columnar fabric which appears very homogeneous, light brown in colour, compact and translucent on polished section (Fig. 4). Except at the very bases, no hiatus is visible on the stalagmite.

3. Methods

3.1. Stable isotope measurement

Samples were taken at the centre of the growth axis with a micro-drill (0.5 mm diameter). Calcite $\delta^{18}\text{O}$ was analysed with a VG OPTIMA mass spectrometer (LSCE, Gif-sur-Yvette) after orthophosphoric acid reaction at 90 °C. The data are expressed in the conventional delta notation relative to the V-PDB and the analytical error is $\pm 0.08\text{‰}$. In order to check the isotopic equilibrium of speleothems, we used the classical Hendy's test (Hendy, 1971) that should indicate the existence of kinetic fractionation due to evaporation or rapid CO_2 degassing: (1) a significant correlation between the $\delta^{18}\text{O}$ and the $\delta^{13}\text{C}$; (2) an enrichment in the $\delta^{13}\text{C}$ or $\delta^{18}\text{O}$ toward the edges of the stalagmite. We also tested the present day isotopic equilibrium by comparing the measured cave temperature with the theoretical equilibrium fractionation temperature estimated with the present day water and calcite $\delta^{18}\text{O}$ (O'Neil et al., 1969).

3.2. Uranium-series methods

The Vil-stm11 and Chau-stm6 were analysed at the GEOTOP (UQAM, B.G.). Samples were dissolved with nitric acid and spiked with a mixed ^{229}Th – ^{236}U – ^{233}U . Uranium and thorium fractions were separated on anion exchange columns using standard techniques (Edwards et al., 1987). Both uranium and thorium were loaded onto graphite-coated Re filaments and analyses carried out using a VG Sector mass spectrometer. The latter is equipped with an electro-static analyser and an ion-counting Daly detector. Errors were propagated from the in-run statistics and the uncertainties on the spike isotopic composition. Ages were calculated using the standard equation and the decay constants used for ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th and ^{232}Th were 2.835×10^{-6} , 1.55125×10^{-10} , 9.1952×10^{-6} and $4.9475 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$, respectively. The unusually low $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio of the Chau-stm6 sample (~ 0.55 instead of ~ 1) is due to a seepage water already depleted in ^{234}U as the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ of 0.8838 ± 0.0054 measured in the modern water of Chauvet Cave about 5 m from the stalagmite shows. This demonstrates that the local seepage water has passed through soil and rock in which the available uranium has been strongly depleted in ^{234}U due to preferential leaching and recoil effects over time.

The La Mine Cave stalagmite (Min-stm1) samples were analysed at the LSCE (Gif-sur-Yvette ; V.P., Ch.C.). Samples were combusted at 900°C for 1 h to oxidize the organic and mineral compounds of the speleothem matrix. Then, samples were dissolved by HCl (6N) in Teflon beakers containing a measured amount of mixed ^{233}U – ^{236}U – ^{229}Th spike. The sample-spike mixture (with carrier FeCl_3) was then left on a hot plate overnight to ensure complete ionic equilibration with the spike solution. Coprecipitation with NH_4OH (pH 7) separates U and Th from Ca. U and Th were separated using Dowex anion exchange resin conditioned with 6N HCl. U and Th were purified using Eichrom resins conditioned by 3N HNO_3 . U and Th fractions were loaded onto pre-outgassed single rhenium filaments with graphite coating and the isotope ratios were measured on a Finnigan Mat 262 mass spectrometer.

Detrital Th correction was performed on only two samples where the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio is > 50 (two top samples of Vil-stm11; Table 1). The correction was undertaken with the hypothesis of an initial ratio $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 1$ (Causse and Vincent, 1989). The detrital Th contamination for all the other samples is considered negligible (Table 1).

4. Results

4.1. Chronology and growth rate results

The chronology is secured by twenty nine ^{230}Th ages that were determined on the three stalagmites (Table 3; Fig. 5).

Average 2σ error on the final absolute age is 2%, with a maximum at 4.7% (basis of Chau-stm6) and a minimum at 0.7% (top of Min-stm1). The key factor is to estimate the age error of the climatic transitions that are located between any two dated points and whose timing is controlled by both the analytical errors and by the growth rate of the sample. Median growth curves and their associated 1- and 2-sigma uncertainty envelopes were constructed in two stages by following the method described in Drysdale et al (2004). Ages and uncertainties (including the effect of uncertainty of the initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ value, which are significant for only the two top samples of Vil-stm11 stalagmite; Table 3) were calculated for each age determination using the Monte Carlo simulation in which those ages with overlapping uncertainties were constrained using a Bayesian approach (Ludwig, 2003). The outputs of the Monte Carlo simulation were then used to construct continuous curves using a repeated random walk, in which the growth rate between any two age determinations was allowed to vary randomly over one order of magnitude (2-sigma) for each iteration of the simulation. Note that should growth rate have varied over more than one order of magnitude between any two age determinations, then the true growth history for that interval might lie outside the curve depicted. For the beginning of the deglaciation (i.e. ~ 15 – 16 ka), average measured 2σ age error is from 175 to 350 yrs for Vil-stm11, from 130 to 400 yrs for Min-stm1 and from 255 to 460 yr for Chau-stm6. However, age errors at the base and near hiatuses of Vil-stm11, and for the first calcite layers of the Chau-stm6 stalagmite after the ~ 24 – 15 ka hiatus, are difficult to estimate because of the absence of continuous growth, and consequently of dated points exactly at the beginning of deposition. We did not use, therefore, the Monte Carlo simulation for these periods in the growth rate curves (Fig. 5). For the Min-stm1 sample, the slow growth rate of this period also explains the relatively high age error for the ~ 15 ka climatic transition. From growth rate curves (Fig. 5), the 2σ errors for this period can be reasonably estimated between 500 and 1000 yrs (Fig. 5b). Interpolated 2σ errors for the Younger–Dryas onset are slightly better: 600 yr (Vil-stm11), 500 yr (Min-stm1), 350 yr (Chau-stm6), all of which are still much higher than individual dating errors (Table 3; Fig. 5a). A decrease, or cessation of growth in the Vil-stm11 stalagmite during these periods prevented a good sampling resolution (made even more difficult by the low uranium content of the calcite, Table 1) which explains the relatively higher error for the YD period for this sample (Fig. 5b).

Among the four discontinuities observed on the Vil-stm11 stalagmite, one certainly corresponds to a deposition hiatus around ~ 9.3 ka (Fig. 5). As shown by the growth curve, another hiatus likely occurred during the Younger–Dryas or, at least, the growth rate was extremely low, but here there is no obvious visible discontinuity on the polished section. The three other discontinuities do not show any significant stop in the growth rate (checked

Table 3
Uranium–thorium ages

| Sample | Position (mm/basis) | ^{238}U ± | ± | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity | ± | $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity | ± | $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity | ± | U/Th age (years) | “+” | “−” | Age error (%) | Laboratory |
|-------------------|------------------------|-----------------------|--------|---|--------|--|----------|---|------|---------------------|-------|------|------------------|------------|
| Chau-stm6-U/Th-F | 664 | 8 | 0.2848 | 0.00157 | 0.5700 | 0.00490 | 0.009910 | 0.00120 | 211 | 2.6 | 11498 | 152 | 1.3 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-E | 511 | 7 | 0.3286 | 0.00175 | 0.5544 | 0.00460 | 0.10590 | 0.00180 | 1119 | 19.0 | 12356 | 230 | 1.9 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-D | 3745 | 7.5 | 0.3102 | 0.00173 | 0.5592 | 0.00470 | 0.11490 | 0.00210 | 977 | 17.8 | 13488 | 272 | 2.0 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-J | 3245 | 5.5 | 0.3478 | 0.00221 | 0.5351 | 0.00740 | 0.11810 | 0.00190 | 644 | 8.3 | 13920 | 252 | 1.8 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-B | 2155 | 7.5 | 0.2565 | 0.00147 | 0.5816 | 0.00730 | 0.12370 | 0.00350 | 494 | 13.9 | 14591 | 458 | 3.1 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-I | 1525 | 7.5 | 0.3209 | 0.00176 | 0.5551 | 0.00650 | 0.127000 | 0.00190 | 626 | 7.7 | 15044 | 254 | 1.7 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-H | 92 | 5 | 0.5065 | 0.00266 | 0.5558 | 0.00609 | 0.20954 | 0.00368 | 134 | 2.1 | 26446 | 574 | 2.2 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-A3 | 375 | 2.5 | 0.4408 | 0.00188 | 0.5415 | 0.00440 | 0.22694 | 0.00638 | 182 | 5.2 | 29128 | 1011 | 3.4 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-A2 | 175 | 2.5 | 0.3772 | 0.00171 | 0.5646 | 0.00464 | 0.22627 | 0.00885 | 153 | 6.0 | 28882 | 1370 | 4.7 | GEOTOP |
| Chau-stm6-U/Th-A | 10 | 5 | 0.4481 | 0.00219 | 0.5445 | 0.00435 | 0.25093 | 0.00370 | 82 | 1.2 | 32872 | 619 | 1.9 | GEOTOP |
| Min 1-U/Th-A | 275 | 5 | 0.2583 | 0.005 | 1.3370 | 0.0070 | 0.0510 | 0.0010 | 441 | 4 | 5636 | 37 | 0.7 | LSCE |
| Min 1-U/Th-B | 230 | 5 | 0.254 | 0.006 | 1.3217 | 0.0068 | 0.0717 | 0.0011 | 178 | 3 | 8065 | 101 | 1.2 | LSCE |
| Min 1-U/Th-C | 175 | 5 | 0.2359 | 0.0061 | 1.3949 | 0.0075 | 0.0908 | 0.0012 | 755 | 20 | 10305 | 110 | 1.1 | LSCE |
| Min 1-U/Th-D | 135 | 5 | 0.1650 | 0.0058 | 1.5024 | 0.0071 | 0.1036 | 0.0025 | 389 | 27 | 11829 | 257 | 2.2 | LSCE |
| Min 1-U/Th-E | 115 | 5 | 0.1180 | 0.0063 | 1.4824 | 0.0078 | 0.1159 | 0.0037 | 478 | 20 | 13307 | 401 | 3.0 | LSCE |
| Min 1-U/Th-W | 75 | 5 | 0.1404 | 0.0035 | 1.3825 | 0.0043 | 0.1443 | 0.0013 | 223 | 3 | 16834 | 128 | 0.8 | LSCE |
| Min 1-U/Th-X1 | 30 | 5 | 0.1200 | 0.0077 | 1.3602 | 0.0092 | 0.1891 | 0.0026 | 187 | 3 | 22580 | 249 | 1.1 | LSCE |
| VIL11-22,65 | 226.5 | 3.5 | 0.177 | 0.001 | 1.1894 | 0.0080 | 0.0559 | 0.0023 | 11 | 0.4 | 5671 | 263 | 4.6 | GEOTOP |
| VIL11-19,65 | 192.5 | 7.5 | 0.160 | 0.001 | 1.1969 | 0.0105 | 0.0639 | 0.0013 | 49 | 1.0 | 7027 | 151 | 2.1 | GEOTOP |
| VIL11-15 | 150 | 10 | 0.226 | 0.002 | 1.1954 | 0.0112 | 0.0759 | 0.0014 | 132 | 2.5 | 8567 | 165 | 1.9 | GEOTOP |
| VIL11-9,25 | 122.5 | 7.5 | 0.245 | 0.002 | 1.1918 | 0.0114 | 0.0770 | 0.0013 | 115 | 2.0 | 8696 | 154 | 1.8 | GEOTOP |
| VIL11-7,75 | 92.5 | 7.5 | 0.3062 | 0.00242 | 1.2067 | 0.0092 | 0.0877 | 0.0016 | 186 | 3.8 | 9957 | 191 | 1.9 | GEOTOP |
| VIL11-6,87 | 77.5 | 5 | 0.3487 | 0.00166 | 1.2162 | 0.00982 | 0.08760 | 0.00140 | 282 | 4.5 | 9944 | 167 | 1.7 | GEOTOP |
| VIL11-6,25 | 68.7 | 3.8 | 0.3871 | 0.00250 | 1.2320 | 0.01190 | 0.09060 | 0.00150 | 70 | 1.2 | 10299 | 179 | 1.6 | GEOTOP |
| VIL11-5,62 | 62.5 | 5 | 0.3574 | 0.00201 | 1.2289 | 0.00939 | 0.09830 | 0.00150 | 58 | 0.9 | 11218 | 181 | 3.0 | GEOTOP |
| VIL11-4,5 | 56.2 | 8.70 | 0.3415 | 0.00210 | 1.2298 | 0.01100 | 0.10850 | 0.00310 | 72 | 2.1 | 12447 | 377 | 1.3 | GEOTOP |
| VIL11-2,75 | 45 | 5 | 0.3573 | 0.00196 | 1.2313 | 0.01144 | 0.11588 | 0.00139 | 136 | 1.5 | 13371 | 173 | 1.2 | GEOTOP |
| VIL11-2,75 | 27.5 | 5 | 0.4907 | 0.00316 | 1.2258 | 0.12267 | 0.12267 | 0.00143 | 493 | 5.5 | 14206 | 175 | 2.3 | GEOTOP |
| VIL11-1 | 10 | 10 | 0.605 | 0.005 | 1.2285 | 0.0088 | 0.1316 | 0.0025 | 270 | 5.6 | 15280 | 350 | 2.3 | GEOTOP |

Only the two samples which have a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ activity ratio less than 50 have been corrected for detrital Th (top of VIL11). The detrital calculation used corrects for both uranium and thorium detrital contribution to the sample. It is assumed that the detrital component has a $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratio of 1, that the detrital uranium is in secular equilibrium and that all the ^{232}Th is of detrital origin.

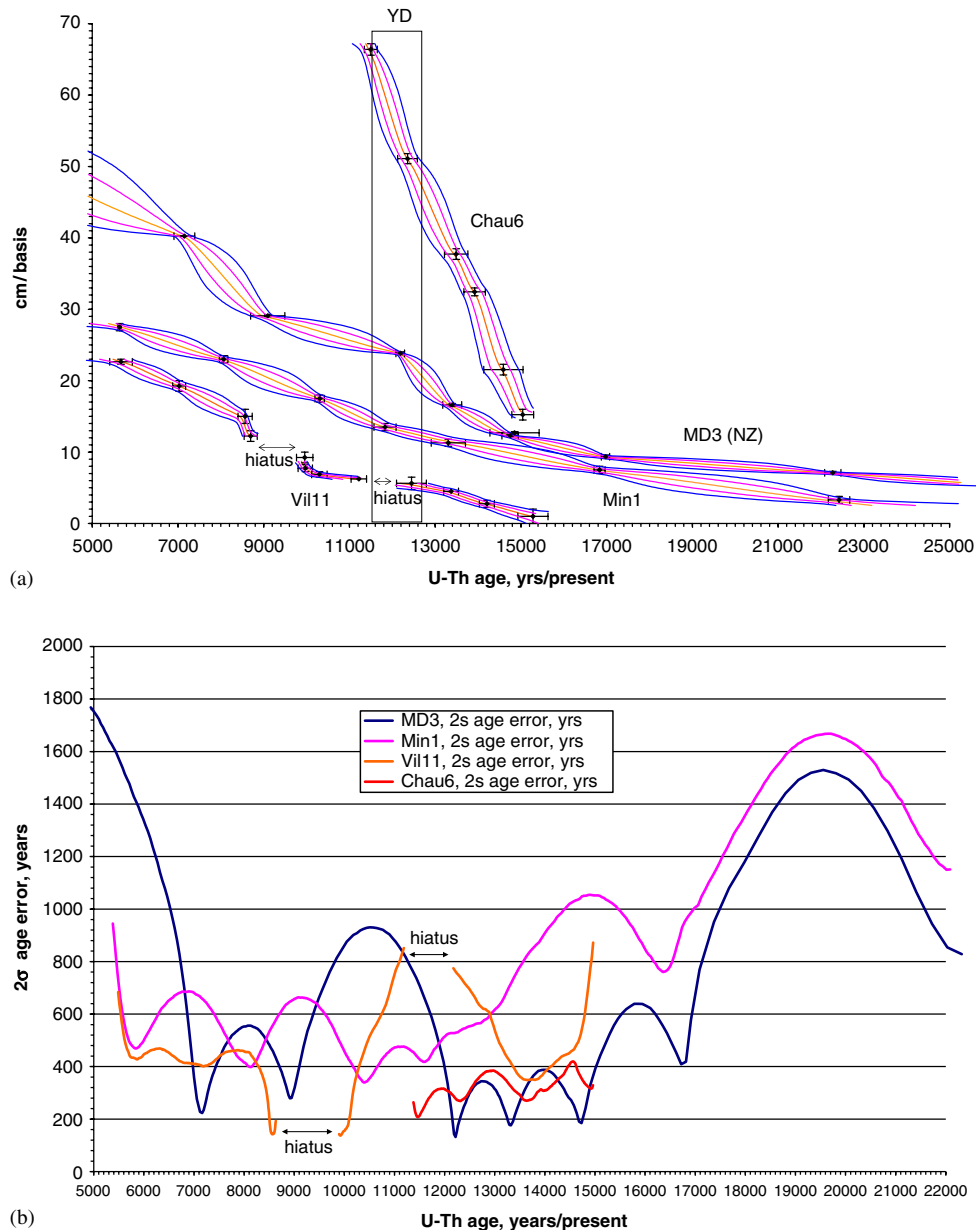


Fig. 5. (a) Growth rate curves of the Vil-stm11 (vill11; Villars Cave, SW-France), Min-stm1 (Min1; La Mine Cave, N-Tunisia), Chau-stm6 (Chau6; Chauvet Cave, S-France) and MD3 (New Zealand, (Hellstrom et al., 1998)). Point error bars are at 2σ blue lines are 2σ envelop, pink lines = 1σ envelop (see text for details). Note the high growth rate of the Chau-stm6 stalagmite even during the cold Younger–Dryas period, while it slowed down or stopped in the Villars stalagmite. (b) 2σ age uncertainty envelope taking into account isotope ratio measurement error, initial Th correction error, sample depth error and interpolation error (Drysedale, 2004; Ludwig, 2003).

thanks to AMS ^{14}C measurements) and are likely short local events that brought clay on the stalagmite surface. An interesting feature of this sample is that just after the ~ 9.3 ka hiatus, the calcite fabric is slightly more porous than below (brighter on the polished section because of the light reflection on crystal faces) and very regular lamina, about 0.8 mm thick, appear, testifying to a very fast growth rate during that period (~ 8.7 ka).

Mean vertical growth rate for the last 16 ka is much higher on the Chau-stm6 stalagmite (0.144 mm/yr) than for Vil-stm11 (0.022 mm/yr) and Min-stm1 (0.019 mm/yr) (Fig. 4). Note also the high growth rate of Chau-stm6

during the YD (~ 0.18 mm/yr; where it is contained within ~ 20 cm) while it is slowed to < 0.01 mm/yr in the Villars Cave stalagmite during this period, with possible hiatus(es) as suggested by a few brown layers observed on this sample. After 10 ka and until 8.5 ka, the Vil-stm11 growth rate increased to the very high rate of ~ 1 mm/yr, with visible growth lamina between 11 and 15 cm/base, which are about 1 mm thick (Fig. 5). The La Mine sample does not show a significant slowing in growth rate during the Younger–Dryas, but rather maintains a constant growth rate, suggesting that any climate change at this time did not affect the processes determining stalagmite growth.

4.2. Stable isotopic results

4.2.1. Isotopic equilibrium

For Vil-stm11 and the majority of Chau-stm6 stalagmites, the low correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (along the growth axis or on single layers) and the absence of a significant trend toward the edge, suggest that isotopic equilibrium was reached during the calcite deposition of these two samples (Figs. 6,7). Only at 5 cm from the base does the Chau-stm6 sample display a significant enrichment in $\delta^{13}\text{C}$ that might be the consequence of a rapid degassing (Fig. 7). On the other hand, the significant correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ along the growth axis for the Min-stm1 suggests that kinetic effects might be important ($r^2 = 0.80$; $p < 0.01$; Fig. 6). However, measurements made along individual growth layers do not show any enrichment, suggesting that any ^{18}O and ^{13}C correlation is externally (climatically) driven and not a fractionation effect (Fig. 7). In all cases, the calculated temperature using equilibrium fractionation temperature estimated with the present day water and calcite $\delta^{18}\text{O}$ (O'Neil et al., 1969) is lower than or equal to that measured (Table 4). For the Chauvet and La Mine Caves the difference almost falls within the error margin but, in the Villars Cave, the difference is much more pronounced ($\sim 2^\circ\text{C}$), which suggests that the modern calcite $\delta^{18}\text{O}$ is about 0.5‰ higher than that which would have precipitated under isotopic equilibrium. This appears surprising because the lower galleries, where the modern calcite and the water come from, are probably among the most humid of the Villars Cave, as shown by the numerous pools and the absence of significant air flow. We would conclude that the isotopic equilibrium criteria, as defined by the classical Hendy tests,

are not entirely satisfactory: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ correlate at least in one sample and most modern deposits are a little enriched in ^{18}O , as was observed in the first publications on speleothems (Fantidis and Ehhalt, 1970; Fornaca-Rinaldi et al., 1968). Anyway, despite these uncertainties concerning the isotopic equilibrium of both paleo and modern calcite deposits, we will see that an isotopic climatic signal is still preserved in all the stalagmites, especially in the $\delta^{13}\text{C}$ signal. One possible reason is that the kinetic fractionation due to an eventual evaporation or degassing effect would modify the $\delta^{13}\text{C}$ in the same direction as the climatic signal: for example, evaporation is likely to occur during dry and cold events, when the drip rate is lower, but during such climatic conditions, the vegetation and soil activity will slow, both phenomena leading to an increase in the calcite $\delta^{13}\text{C}$. Indeed, in such conditions, the $\delta^{13}\text{C}$ might also be enriched by prior calcite precipitation in the unsaturated zone (Baker et al., 1997). Replicate samples that cross cover a part of the record have been analysed from the Villars and Chauvet Caves (Fig. 8); no other samples were available from the La Mine Cave. They show that during the Holocene and the BA, both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signals are coherent: variations between contemporaneous samples that are within margins of modern sample variations and Holocene average values are very distinct than those from the BA. There is, however, a noticeable isotope event recorded on the Vil-stm6 sample, at the end of the Holocene, that was not recorded on the contemporaneous Vil-stm11 sample. This is possibly due to a local effect and time resolution differences.

Carbon isotope record—In all three samples, a large decrease is observed in $\delta^{13}\text{C}$ during the deglaciation period ($\sim 5\text{‰}$; Figs. 8a and 9, Table 5; note the inverted scale on

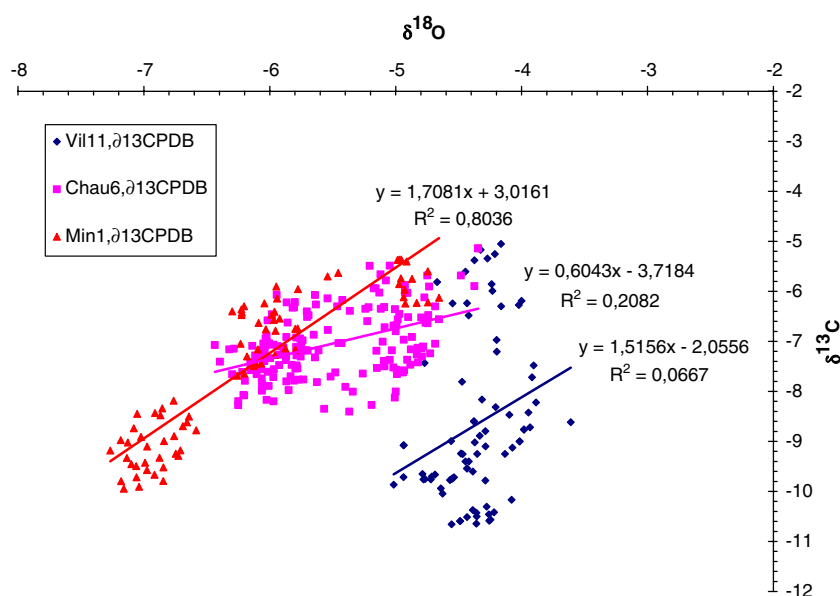


Fig. 6. Correlation between calcite $\delta^{13}\text{C}$ and calcite $\delta^{18}\text{O}$ for the three studied stalagmites. Note the significant correlation for the La Mine sample suggesting that a common factor, possibly kinetic fractionation, might have controlled both isotopes. However, double measurements made on single layers do not confirm this hypothesis.

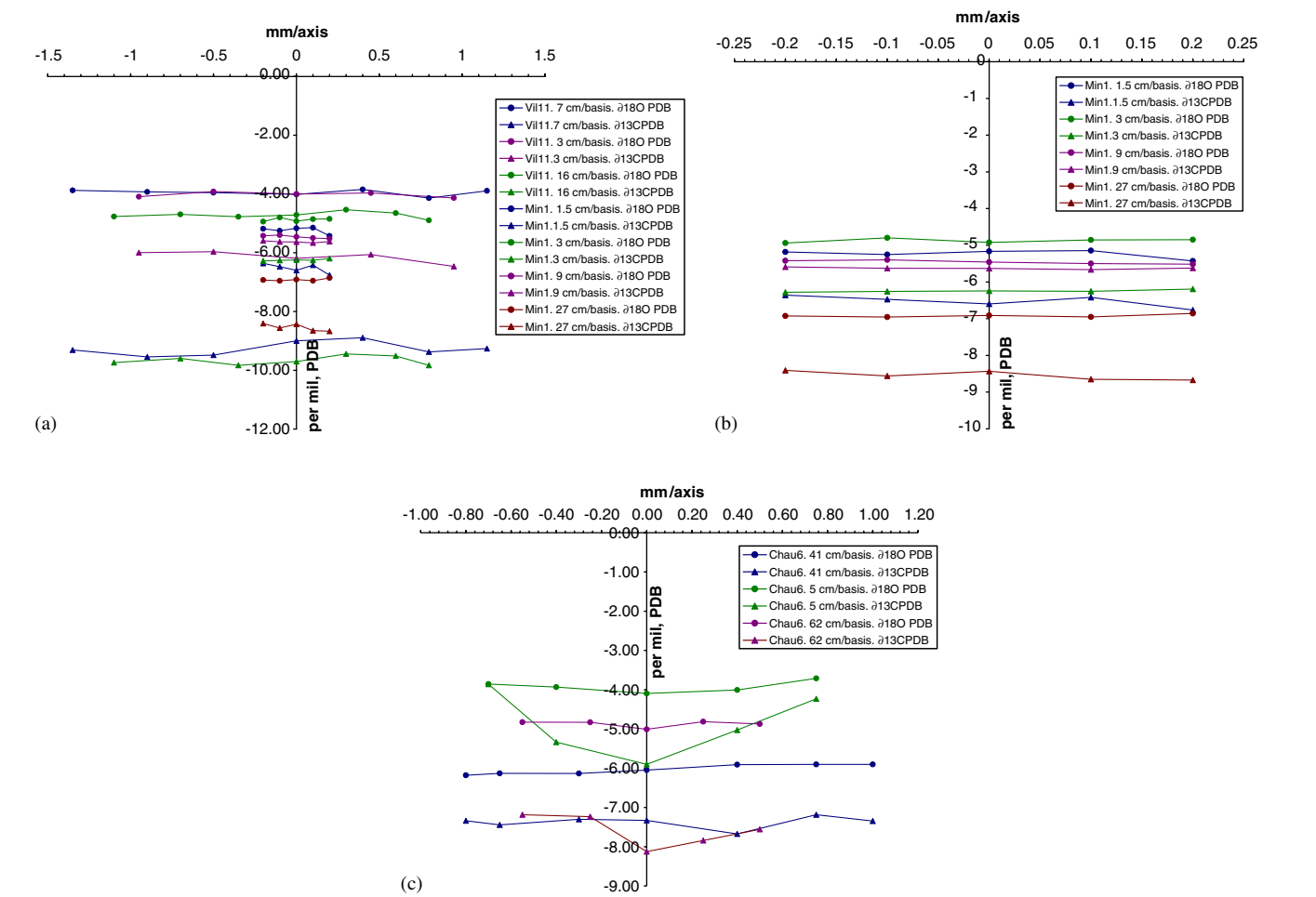


Fig. 7. Double isotope measurements on single layers on (a) Vil-stm11 (Villars Cave); (b) Min-stm1 (La Mine Cave); (c) Chau-stm6 (Chauvet Cave). Note that, except layer 5 on Chau-stm6, there is no significant isotopic trend toward the edges suggesting isotopic equilibrium everywhere.

Table 4
Present day equilibrium test (O’Neil, 1969)

| Cave | Modern calcite δ ¹⁸ O, ‰ PDB ± 0.1 | Modern water δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW, ±0.1 | Measured temperature. (°C), ±0.1 | Theoretical temperature. (°C), ±0.9 |
|---------------------------|--|--|-------------------------------------|--|
| Villars (lower galleries) | −5.05 (top Vil#1A stalagmite) | −6.39 (n = 45) | 11.3 | 8.95 |
| Chauvet | −6.1 (top Chau4 and Chau1 stalagmites) | −6.81 (n = 24) | 13.0 | 11.7 |
| Chauvet | −5.34 (3 stalactites) | −6.81 (n = 24) | 13.0 | 8.5 |
| La Mine | −6.7 (top Min1 stalagmite) | −7.0 (n = 2) | 13.5 | 13.5 |

Note that the Villars Cave theoretical temperature is significantly lower than the measured one suggesting that isotopic equilibrium is not reached today despite the high humidity of the cave and the distance of this measurement from the cave entrance. Note also that we have very few measurements for the La Mine Cave and that the equilibrium test must be taken with caution.

Y axis). The cold YD period is clearly visible on the Chauvet and La Mine samples with an abrupt δ¹³C increase of 1.5‰ to 2.5‰ (Fig. 8a). It is less visible in the Villars sample, principally because of a very slow growth rate during this period which prevented a good temporal resolution (see growth curves, Fig. 5). In all samples, δ¹³C displays a gradual decrease upon which smaller amplitude

events are visible (i.e. 1‰ amplitude) during the BA period (Fig. 8). An optimum is reached between 9.5 and 9.9 ka with the lowest δ¹³C values on the Villars and La Mine stalagmites (δ¹³C ≈ −10 to −10.5‰). It is followed by a slight δ¹³C increase of about δ¹³C 1.5‰ until ~6 ka. *Oxygen isotope record*—In contrast to the δ¹³C signal, where there is a quite good agreement between stalagmite

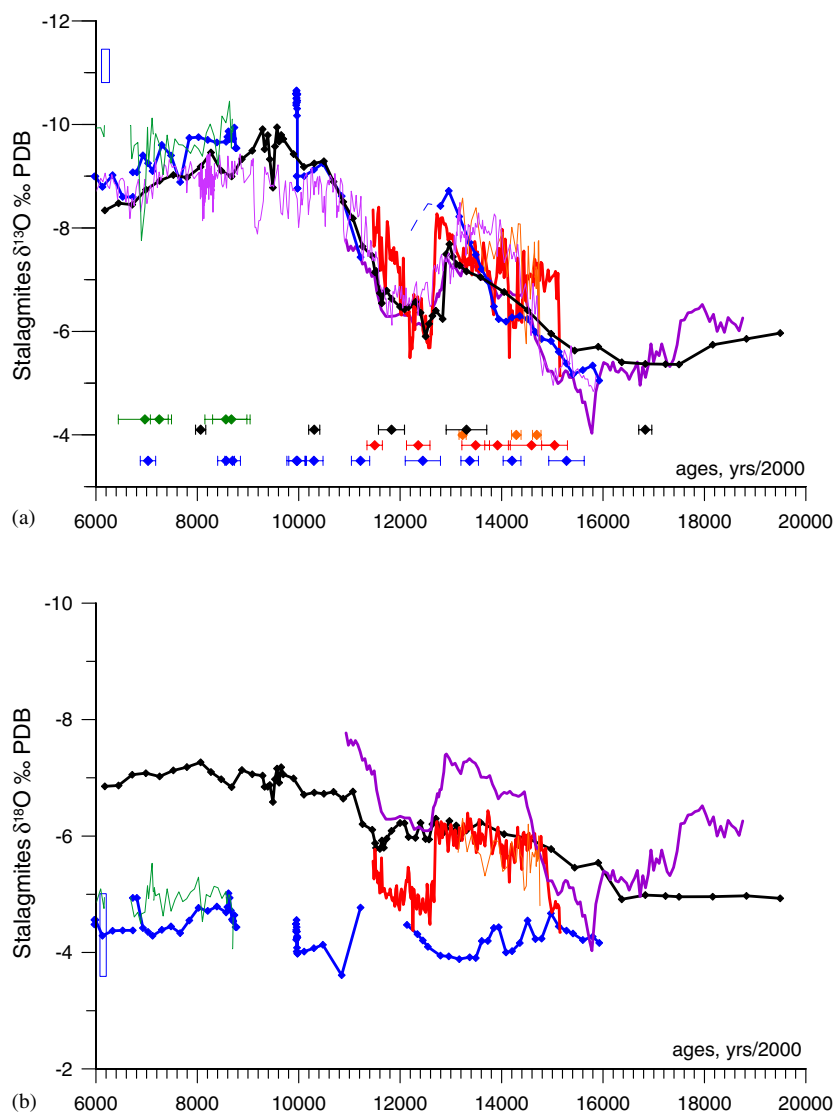


Fig. 8. $\delta^{13}\text{C}$ (a); and $\delta^{18}\text{O}$ (b) profiles of the three studied stalagmites : blue line = Vil-stm11 (Villars Cave, SW-France), red line = Chau-stm6 stalagmite (Chauvet Cave, S-France), black line = Min-stm1 stalagmite (La Mine Cave, Tunisia). The green (Vil-stm6) and orange (Chau-stm3) curves are two replicates from Villars and Chauvet caves respectively. Comparison with the $\delta^{18}\text{O}$ record of Hulu Cave (China), PD stalagmite dated by TIMS U–Th (violet line; Wang et al., 2001) and with the $\delta^{18}\text{O}$ record of Dongge Cave (China), D4 stalagmite (light violet line; Dykoski et al., 2005). Diamonds indicate TIMS U/Th dated points with 2σ error bars. Blue boxes at the left of the axis indicate present day values for the Villars Cave site. Note that the deglaciation and the YD are well marked on the $\delta^{13}\text{C}$ graph while less clear on the $\delta^{18}\text{O}$ one. Note also, that during the YD, the Villars Cave stalagmite slowed down drastically or stopped growing (see growth curve in Fig. 5).

isotope profiles, the calcite $\delta^{18}\text{O}$ records of our samples display significant differences between samples and also different features (Fig. 8; Table 5): (1) the deglaciation is not visible in the Villars stalagmite where the $\delta^{18}\text{O}$ remains relatively stable within a 1‰ variation; (2) the $\delta^{18}\text{O}$ does not clearly show the YD in the Villars and La Mine samples. However, the $\delta^{18}\text{O}$ record of the Chau-stm6 sample is very similar to the $\delta^{13}\text{C}$: it recorded the BA transition, the cold episode during the BA period and the YD. This raises the question of why the stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ records climate change in all three stalagmites while the $\delta^{18}\text{O}$ displays a marked climatic signal only in the Chauvet Cave sample.

5. Discussion

5.1. Interpretation of the stable isotopic signals

5.1.1. Understanding the $\delta^{13}\text{C}$ signal

Carbon in speleothem calcite has two main sources: (1) soil CO_2 which is controlled by atmospheric CO_2 , plant respiration, and organic matter degradation; (2) bedrock carbonate (CaCO_3) that is dissolved during seepage. It has been demonstrated, by the detection of the ^{14}C bomb-peak (produced by nuclear tests in the atmosphere) on modern stalagmites, that in most temperate caves (among them Villars Cave) between 80 and 90% of the speleothem

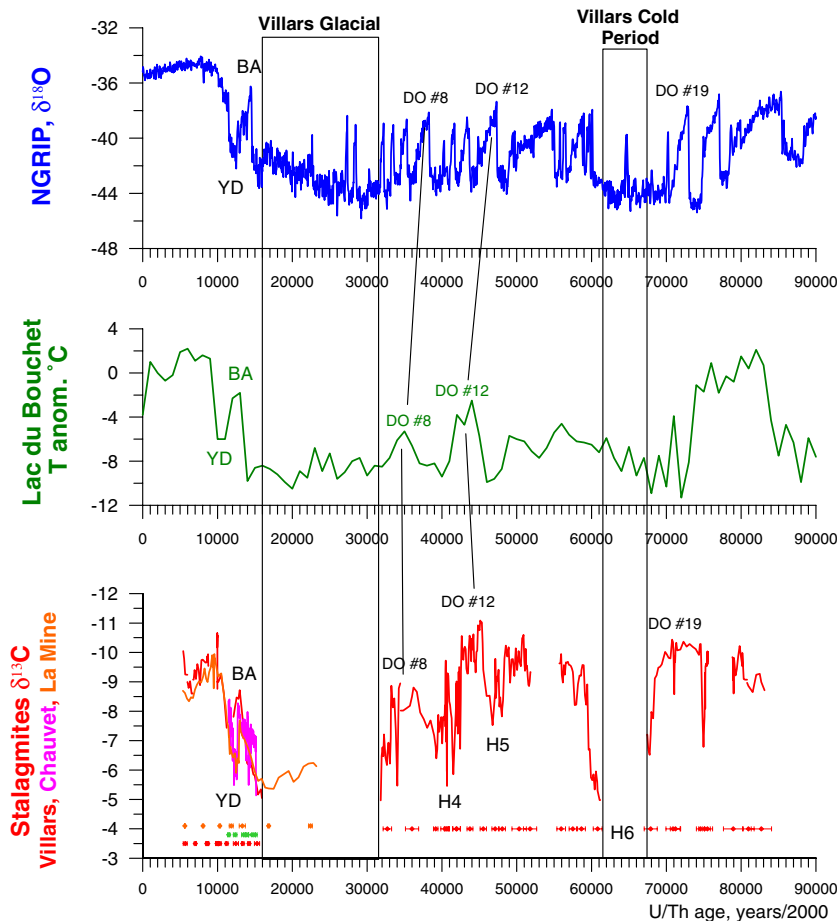


Fig. 9. Stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ profile of the last 90 ka, from the caves of Villars (Dordogne, SW-France), Chauvet (Ardèche, S-France) and La Mine (N-Tunisia). Comparison with : Greenland ice core record of NGRIP (NorthGRIPmembers, 2004), temperature reconstruction from pollen assemblages of the Bouchet Lake (Beaulieu de and Reille, 1992; Guiot et al., 1993). “Villars Glacial” and “Villars Cold period” are hiatuses found in Villars Cave samples, due to extremely cold conditions that prevent seepage and calcite precipitation.

carbon comes from the soil CO_2 (Genty et al., 2001a; Genty and Massault, 1999; Vogel and Kronfeld, 1997). These studies also demonstrated that the carbon isotope (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C) transfer from the atmosphere to the soil and to the stalagmite calcite is relatively quick (i.e. 5–15 years) leading to a rapid response in the $\delta^{13}\text{C}$ of modern calcite. The high proportion of soil CO_2 , can be explained by the fact that, during seepage, dissolution takes place in most cases under an “open system” where continuous exchanges occur between the gas, solid and liquid phases (Drake, 1983; Ford and Williams, 1992). For all these reasons, stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ must be very sensitive to any changes in the soil (microbial activity) and vegetation (plant root respiration) above the cave. Some authors have interpreted the speleothem $\delta^{13}\text{C}$ signal as the result of changes in the vegetation types (C4/C3 plant ratio; Denniston et al., 2001; Dorale et al., 1998, 1992; Salomon and Mook, 1986), which is reasonable for specific areas but not in these sites. No evidence of C4 plants has been found during the last Glacial (Paquereau, 1980) in Southern-France and they are unlikely in Northern-Tunisia. The most likely explanation for the $\delta^{13}\text{C}$ variation is that previously suggested for the Dansgaard–Oeschger events recorded in a stalagmite from

the Villars Cave (Genty et al., 2003) and in a stalagmite from New Zealand where the last deglaciation was observed (Hellstrom et al., 1998): the $\delta^{13}\text{C}$ is mainly controlled by the soil biogenic production (plant root respiration and microbial activity of the soil and the epikarst zone), which is linked to climatic factors such as temperature and humidity. Consequently, a climate amelioration triggers the microbial activity in the soil above the cave allowing vegetation to develop, both phenomena producing a CO_2 depleted in ^{13}C and leading to a decrease in the speleothem $\delta^{13}\text{C}$. Conversely, a climate degradation like the one observed at the onset of the Younger–Dryas considerably reduced the plant and soil activity mainly because of the temperature decrease. As a consequence, the $\delta^{13}\text{C}$ of the dissolved CO_2 will be much less influenced by biogenic CO_2 and more by atmospheric CO_2 , leading to an increase in the speleothem $\delta^{13}\text{C}$. During extreme climatic events, when the climate becomes too cold and dry, the $\delta^{13}\text{C}$ increase is followed by a hiatus in the stalagmite: this is the case for the Villars sample which did not grow before $15925 \text{ yr} \pm 350 \text{ yr}$; and for the Chauvet sample that did not grow between $15160 \text{ yr} \pm 250 \text{ yr}$ and $24260 \text{ yr} \pm 570 \text{ yr}$ (Genty et al., 2004b). If the Southernmost sample,

Min-stm1 stalagmite, does not show a hiatus during the pleniglacial, it is likely because the climate of North Tunisia was less severe than in France, similar to the Soreq Cave records (Israel) where continuous growth occurred (Bar-Matthews and Ayalon, 2002; Bar-Matthews et al., 1997). In contrast, in stalagmite records to the north of those studied here, climate conditions were too severe for stalagmite growth and deposition before 10,000 yrs is rare (Baker et al., 1993).

The abruptness and synchronism of the $\delta^{13}\text{C}$ transitions seem to indicate that these changes happened quickly. Studies of the ^{14}C bomb-peak on modern stalagmites suggest that this is possible, without significant lag with climatic changes, highlighting a difference with pollen records where changes in taxa due to the plant colonization from refuges may have a significant inertia. The agreement between our $\delta^{13}\text{C}$ records is much more apparent when we compare our new deglaciation $\delta^{13}\text{C}$ records to the published last glacial $\delta^{13}\text{C}$ record of a Villars stalagmite (Fig. 9): the warm Dansgaard-Oeschger episodes are characterised by low $\delta^{13}\text{C}$ (−10.4‰, −11‰, −8.8‰ for the DO#19, #12, #8, respectively), whilst on the other hand, the $\delta^{13}\text{C}$ is quite high for the periods coinciding with the Heinrich events (−5.3‰, −7.5‰, −5.4‰ for the H6, H5 and H4, respectively; Fig. 9). As in the pleniglacial in the Villars and Chauvet samples, the extreme cold phase, between 67.4 and 61.2 ka, is marked by a hiatus coinciding with MIS 4 and the H6 event.

Even if we favour the biogenic control for the observed calcite $\delta^{13}\text{C}$ variations, other environmental factors might have been superposed and played a significant role: the effect of temperature on equilibrium fractionation processes, kinetic fractionation due to fast CO_2 degassing, prior calcite precipitation due to dry conditions and changes in atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ and CO_2 concentration changes (Baker et al., 1997; Dulinski and Rozanski, 1990; Mickler et al., 2004). Among the different processes that might influence the $\delta^{13}\text{C}$ variations there is:

- (1) a slow soil–water residence time which will prevent complete soil CO_2 equilibration with the water due to the slow CO_2 hydration rate (Liu and Dreybrodt, 1997); as a consequence, a larger imprint of the atmospheric CO_2 will cause an enrichment of the carbon isotopic composition of the calcite. In that case, the high $\delta^{13}\text{C}$ of the calcite would be associated with humid periods, like observed for example in the Soreq and Peqiin Cave records for stage 5e (Bar-Matthews et al., 2003a). However, this process is not likely in our records because warmer and more humid periods (BA, Holocene) are associated with lower $\delta^{13}\text{C}$;
- (2) a kinetic effect due to fast CO_2 degassing: because the light carbon atoms escape more quickly than heavy carbon atoms precipitate (during the calcite precipitation), the remaining DIC $\delta^{13}\text{C}$ will increase and will produce an enrichment in the carbon isotopic signal. But this effect should be small because only about 10%

of the DIC is lost during degassing (Clark and Lauriol, 1992; Hendy, 1971); and

- (3) drier periods that will favour the prior calcite precipitation and consequently will enrich the calcite $\delta^{13}\text{C}$ (Baker et al., 1997); there is no argument against this phenomenon, since we do not yet have trace element analyses that would confirm or not the importance of this effect (Hellstrom and McCulloch, 2000).

Consequently, it is likely that processes 1 and 2 have little importance in our stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ record. For the last process (3), its effect goes in the same direction as the climatic changes and, as explained before, will likely be superimposed on climatic effects. But more investigations appear necessary to determine their relative influence as stated by McDermott (McDermott, 2004).

5.1.2. Understanding the $\delta^{18}\text{O}$ signal

The calcite $\delta^{18}\text{O}$ value of a stalagmite is controlled by several factors that can act in opposite directions: (1) the isotopic equilibrium fractionation, which is controlled by cave temperature (usually assumed to be close to the mean annual external temperature, but as the cave temperature can vary significantly within a cave—i.e. there is a difference of 1.1 °C between low and high galleries in the Villars Cave—this assumption should be more frequently discussed in speleothem-based palaeoclimate studies) and whose value is about −0.24‰/°C (Kim and O'Neil, 1997; O'Neil et al., 1969); (2) the seepage water $\delta^{18}\text{O}$, which is similar to the average $\delta^{18}\text{O}$ of the rain above the cave and which depends on the cloud condensation temperature of the site studied; (3) changes in rainfall storm track pathways; and (4) variations in the ocean water $\delta^{18}\text{O}$, the main source of vapour. In Villars, there is a significant seasonal correlation ($R^2 = 0.41$) between the rainfall $\delta^{18}\text{O}$ and the air temperature of +0.36‰/°C (monthly monitoring since 1997). If this value is considered close to the inter-annual $\delta^{18}\text{O}/T$ gradient (which might have changed between the YD and the Holocene), then it will cancel at least in part the fractionation due to equilibrium calcite precipitation. This, and other complex interactions between changes in rainfall source and $\delta^{18}\text{O}$ changes, could explain why in the Villars stalagmite, the calcite $\delta^{18}\text{O}$ signal does not show clearly the last deglaciation temperature change. The difference in the average calcite $\delta^{18}\text{O}$ values between each sample is also due to their geographical location: Villars is closest to the ocean (less than 200 km) and at the lowest altitude (175 m asl), hence its average $\delta^{18}\text{O}$ for the Holocene part of the record (from ~10 to ~5 ka) is much more enriched compared to the more continental caves (mean Vil-stm11 $\delta^{18}\text{O}$ is −4.48‰ against −6.96‰ for the higher, 975 m asl, La Mine Cave stalagmite). The Chauvet Cave sample displays much more $\delta^{18}\text{O}$ variability, and despite the fact that it recorded all the climatic events much better than the two other stalagmites we can not explain this contrasting behaviour in a satisfactory manner. Meteorological and isotopic settings

are close to those of Villars Cave (Tables 1 and 2), the depth of the rock formation above the samples studied is also very similar. The differences between Chauvet and Villars may be due to the slightly more “continental” position of the Chauvet Cave where the seepage water and the rainfall isotopic composition are lower (Table 2) and possibly more sensitive to any change in the storm track pathways (Rozanski et al., 1993), but here too more measurements of rainfall and seepage cave isotopic composition are necessary to be affirmative.

5.2. Timing of the lateglacial warming and transition toward the Bolling–Allerød

The exact timing of the beginning of the post-glacial warming can not be accurately dated on the Vil-stm11 and Chau-stm6 samples because of the absence of deposition during the full glacial period, which makes it difficult to see the beginning of the transition. For the Min-stm1 sample, it is the slow growth rate during this period that prevents a small error in the age estimate (Fig. 5). However, both Vil-stm11 and Chau-stm6 samples started to grow synchronously, probably because in both cases the climate passed a threshold (temperature/humidity) allowing the growth of speleothems. Vil-stm11 started to grow at $15925 \pm \sim 500$ yr ago, as soon as the climate allowed water infiltration, soil CO_2 production and limestone dissolution (Figs. 5 and 8). Its $\delta^{13}\text{C}$ started to decrease at the same time, demonstrating that the biological activity of the soil and epikarst above the cave had begun. Synchronously within the 2σ error bars, the Chau-stm6 stalagmite started to grow at $15160 \pm \sim 500$ yrs, after a hiatus of about 8 ka (the base of this stalagmite grew between 34233 ± 625 and 24255 ± 550 yr). All other dated stalagmites in this cave grew after this cold period, i.e. <16 ka (Genty et al., 2004a). Similar to the Villars stalagmite, the Chau-stm6 $\delta^{13}\text{C}$ started to decrease immediately after the commencement of growth, but the transition toward the Bolling is much more abrupt than in Villars and occurred in less than ~ 150 yr (interpolated value; Fig. 8). On the other hand, the Tunisian stalagmite (Min-stm1) displays a continuous record which started much earlier, at $23200 \pm \sim 500$ yr. This is likely due to the southernmost location of the La Mine Cave where the climate was not too cold or dry to prevent drip water seepage; this is similar to what is observed in the Soreq Cave record, which is at a slightly lower latitude. The Min-stm1 $\delta^{13}\text{C}$ started its decrease $16370 \pm \sim 780$ yr ago, which is synchronous with the Vil-stm11 stalagmite and slightly earlier than the Chau-stm6 one, but still within the 2σ error (Fig. 8).

Surprisingly, the shape of both the Hulu Cave (China, 32.3°N , Wang et al., 2001; also called the Tangshan Cave in Zhao et al., 2003) and of the Dongge Cave $\delta^{18}\text{O}$ records (China, 25.17°N , Dykoski et al., 2005), both several thousands km east and with a climate mainly influenced by the monsoon, can be superimposed almost perfectly on our $\delta^{13}\text{C}$ records (Fig. 8). The climate improvement,

marked by a decrease in $\delta^{18}\text{O}$, starts at the same time as in our samples: $15780 \pm \sim 200$ yr for the PD stalagmite, 16073 ± 60 yr for the YT stalagmite (Wang et al., 2001) (Fig. 8), and ~ 15 ka for the 996182 stalagmite which is less well time constrained (Zhao et al., 2003). Despite its extremely well constrained chronology, the beginning of the deglaciation is more difficult to see on the Dongge Cave stalagmite because it seems to coincide with the beginning of its growth, about ~ 16 ka ago (Dykoski et al., 2005). For these Chinese cave samples, the ratio of summer to winter precipitation is the main factor that controls the calcite $\delta^{18}\text{O}$; its decrease implies that a more intense East Asia Monsoon occurred, probably because of warmer temperatures. Because the Hulu Cave record is continuous over the last glacial period and recorded the entire climatic transition (see Wang et al., 2001), we are sure that these dates correspond to the first noticeable warming phase of the deglaciation.

At a more eastern location than Europe or Tunisia, and at a slightly lower latitude (31.6°N) than the La Mine Cave, the Soreq Cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record, mainly controlled by the rainfall amount, also recorded not only the Sapropel events during the last glacial period, but also recorded the last deglaciation and the YD (Bar-Matthews et al., 2000, 2003b) (Fig. 10). Except for the early Holocene event, likely due to extremely high precipitation, the $\delta^{13}\text{C}$ record of Soreq Cave displays changes during the last deglaciation which are very similar to those found in our samples and in Hulu Cave: a gradual $\delta^{13}\text{C}$ decrease > -4 ‰ until the onset of the YD (Fig. 10). As in our records, the gradual $\delta^{13}\text{C}$ decrease observed at Soreq could be due to the development of soil activity and vegetation, linked to climate change as demonstrated by the synchronous $\delta^{18}\text{O}$ variations. However, the very beginning of the post glacial warming occurred much earlier in the Soreq Cave record, at $19 \pm \sim 0.5$ ka, and the most pronounced climatic change started at $\sim 16.7 \pm \sim 0.5$ ka, which is slightly earlier than in our records but still within errors. As we will see, the YD appears also about ~ 0.7 ka earlier compared to the other N-hemisphere records, but this might be due to limited U–Th dates around this period.

Comparison with Southern Hemisphere records shows that, from both isotope profiles (calcite $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$), the first sign of warming (recommencement of surface biological activity) seems to have begun earlier in the Southern Hemisphere speleothems than in those from the Northern Hemisphere (except at Soreq) (Fig. 10): 19.0 ± 1.6 ka for the two high altitude cave samples (Hellstrom et al., 1998), and between 20 and 18 ka for the coastal stacked samples record (Williams et al., 2004). But, the main climatic change, as shown by more abrupt isotope changes (and especially in the $\delta^{13}\text{C}$ signal of the MD3 stalagmite; red line, Fig. 7c) occurred at $16.7 \pm \sim 0.45$ ka, which coincides with the rapid return to dense forest cover in this part of New Zealand, and which is slightly earlier to the 15.5–16 ka transition observed in our samples, but still within the 2σ error margin for the Min-stm1 stalagmite. Both New

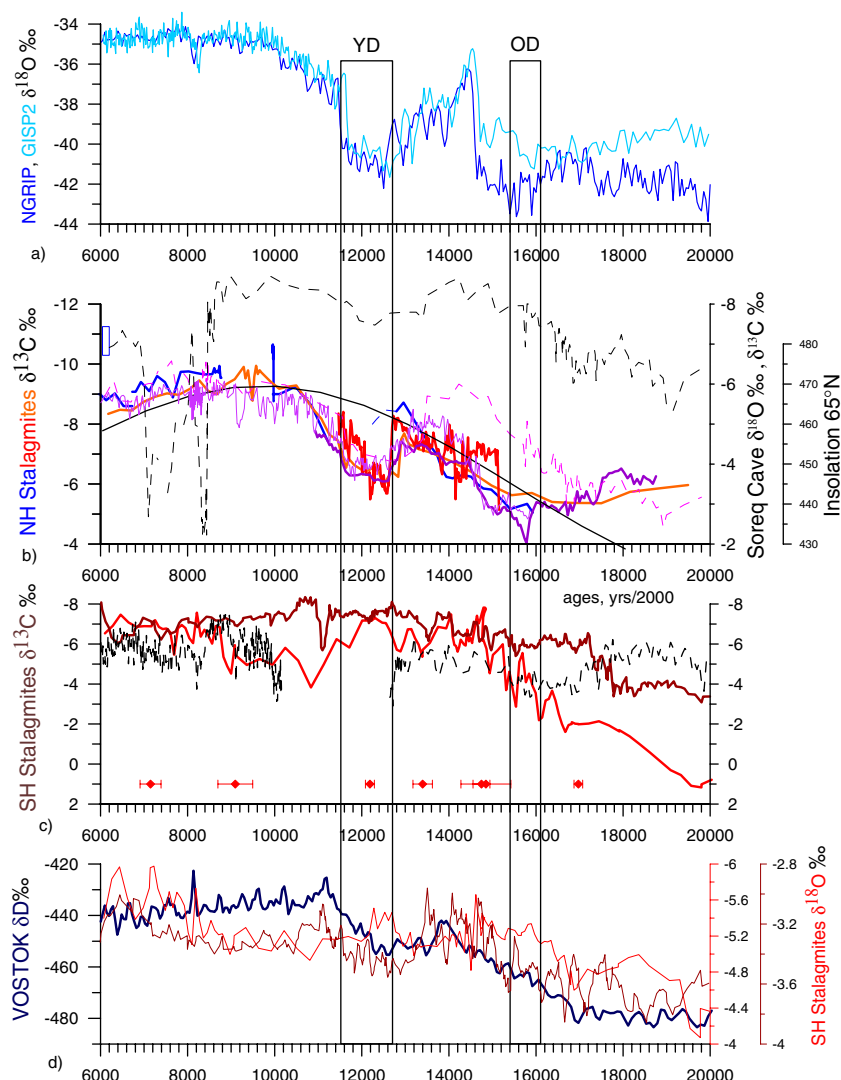


Fig. 10. Inter-hemispheric comparison of U–Th TIMS dated speleothem records, correlations with ice core records: (a) Greenland ice core records of NGRIP (NorthGRIPmembers, 2004) and GISP2 (Groote et al., 1993). (b) Villars, Chauvet and La Mine $\delta^{13}\text{C}$ profiles (this study) with Soreq Cave speleothem records (black dashed lines = $\delta^{13}\text{C}$; pink = $\delta^{18}\text{O}$). Superimposed: 65°N insolation (Berger and Loutre, 1991) and Chinese stalagmites from Hulu Cave (violet; Wang et al., 2001) and from Dongge Cave (light violet line; Dykoski et al., 2005); (c) $\delta^{13}\text{C}$ records of Southern Hemisphere speleothems: red = MD3 stalagmite, Nettlebed Cave, dated points with 2σ errors at the bottom (New Zealand; Hellstrom and McCulloch, 2000; Hellstrom et al., 1998); brown = stalagmites from Paturau and Punakaiki limestone areas (New Zealand; Williams et al., 2004); black dashed line = T8 stalagmite of Cold Air Cave (South Africa; Holmgren et al., 2003); and (d) blue = VOSTOK ice core δD record (Dansgaard et al., 1993; Petit et al., 1999); red = $\delta^{18}\text{O}$ MD3 stalagmite, Nettlebed Cave (New Zealand; Hellstrom and McCulloch, 2000; Hellstrom et al., 1998); brown = $\delta^{18}\text{O}$ record of stalagmites from Paturau and Punakaiki limestone areas (New Zealand; Williams et al., 2004). YD = Younger Dryas; OD = Older Dryas

Zealand speleothem studies highlight the synchronism of the $\sim 15\text{ ka}$ rapid transition with the BA transition observed in the Greenland. But, considering the fact that: (1) the analytical error at 2σ is variable: between 0.1 to 1 ka for the last 15 ka and sometimes reaching 1.8 at 20 ka (Hellstrom et al., 1998); (2) the interpolation of the 2σ age errors increases these errors (see MD3 growth curves envelopes, Fig. 5); (3) ice core chronology errors also increase significantly between 15 and 20 ka (where it is close to $\pm 2\text{ ka}$; Schwander et al., 2001), efforts to improve N–S ice core chronologies are still topical (Blunier and Brook, 2001; Jouzel et al., 2001; Stocker and Johnsen, 2005). Consequently, there are no means to accurately detect any

leads and lags for these short climatic transitions at the moment.

On the T8 stalagmite of Cold Air Cave (South Africa), the beginning of the deglaciation is dated on the $\delta^{18}\text{O}$ record around 17–18 ka (Holmgren et al., 2003). But because of the slow growth rate during the lg period, dating precision is relatively poor (between 0.5 and 3 ka; Holmgren, 2002). In this relatively arid and warm area, the $\delta^{13}\text{C}$ is interpreted by the authors as a change in the relative proportion of C4 grasses: low values indicate sparse grass cover associated with dry conditions while high values are linked with a better grass cover; as a consequence, the $\delta^{13}\text{C}$ cannot be reasonably compared to our $\delta^{13}\text{C}$ record.

As a first conclusion, it appears that the Northern Hemisphere U–Th dated speleothem records (at least between $\sim 30^\circ\text{N}$ and $\sim 45^\circ\text{N}$: Villars, Chauvet, La Mine, Hulu and Dongge Caves) show a relatively rapid, synchronous, postglacial warming within $\sim \pm 0.5\text{ ka}$, between 15.5 and 16 ka, that is in agreement with the first sign of warming in the Greenland ice cores records (i.e. at the end of the H1 event), which is not the abrupt BA transition, which occurred later, $\sim 14.5\text{ ka}$ ago (Grootes et al., 1993; NorthGRIPmembers, 2004) (Fig. 10). A common feature of all these North Hemisphere speleothem records is that the BA transition appears gradual up to the Allerød warm period (Figs. 8, 9). In the Southern Hemisphere, the timing of the first warming following the last glacial period seems to be earlier by $\sim 3\text{ ka} \pm 1.8\text{ ka}$ in New Zealand speleothems compared to the continuous North Hemisphere speleothems of La Mine Cave (Tunisia), Hulu Cave (China), but because of large age errors at this period where speleothem growth rate is low, this time offset must be considered with caution.

Comparison with marine records—Comparison with ^{14}C dated marine cores must be careful because of the variable reservoir effect (from 400 to 1500 yr) which could possibly increase the age errors (Siani et al., 2000; Waelbroeck et al., 2001). However, very similar features to our records are observed in several marine records from both the Northern and Southern Hemispheres. First, the $\delta^{18}\text{O}$ seawater and SST records of the Orca Basin, Gulf of Mexico (26.56°N) (Flower et al., 2004) shows the following: (1) the beginning of the warming occurred around 16 ka, significantly earlier than the abrupt Greenland BA transition (Fig. 3 in Flower et al., 2004); and (2) the transition toward the BA is gradual until the abrupt onset of the YD. These authors have suggested that this tropical record warming preceded Greenland by $\sim 2\text{ ka}$, leading to the important conclusion that heat was retained in the tropics during the H1 event, and thus giving the Atlantic thermohaline circulation a major role. However, we show here that there is no significant difference between our northern records (Villars Cave is at 45.3°N) and this tropical one, neither in the chronology within the 2σ error margin, nor in the shape of the climatic variations. This implies the following: (1) the mid-latitudes in Western Europe and North Africa were also under the influence of the tropical heat store during the H1 event, which seems unlikely; or (2) the abrupt $\sim 14.5\text{ ka}$ BA transition is possibly partly amplified by a local effect due to abrupt changes in the sources of the precipitation over Greenland or local atmospheric circulation effects (Landais et al., 2005; Masson-Delmotte et al., 2005a; Severinghaus et al., 2004; Wunsch, 2004), and consequently is more or less pronounced in the other records, depending on their link with the $\delta^{18}\text{O}$ sources and their localization.

Second, the south-eastern Atlantic marine core RC11-83 from South Africa (42°S ; Piotrowski et al., 2004) has shown that the global overturning circulation began between 16 and 17 ka, significantly earlier than the abrupt

Greenland 14.5 ka BA transition, but close to the beginning of the warming we observe in the North Hemisphere and New Zealand speleothems. Moreover it seems from the relatively continuous trend observed in the neodymium isotope profile of this record that changes in the thermohaline circulation were progressive and did not switch between distinct glacial and interglacial modes. The authors explained this by a possible progressive northward shift of the sea ice edge in response to the increase of the insolation. Such a mechanism could be responsible for a progressive temperature increase over most of the Northern Hemisphere, bringing a gradual increase in the soil microbial and vegetation activities as indicated by the $\delta^{13}\text{C}$ records of our stalagmites. The fact that the CH_4 changes observed in ice core records (Chappellaz et al., 1997, 1993) display a similar trend and shape to our records during this period may also be related to changes in both ecosystem primary production in wetlands (van Huissteden, 2004) and terrestrial ecosystems where it was recently found that plants emit methane (Keppler et al., 2006).

5.3. The Bolling–Allerød: trend and events

A unique feature of the stalagmites studied here is the gradual $\delta^{13}\text{C}$ change observed during the BA transition, and during the BA itself, until the abrupt cooling of the onset of the YD (Figs. 8 and 10). While the La Mine $\delta^{13}\text{C}$ decrease is very regular, a small plateau around 14 ka is observed on the Vil-stm11 stalagmite (Fig. 8). The Chauvet Cave stalagmite, Chau-stm6, is slightly different because the BA transition, which occurred $15160 \pm 250\text{ yrs}$ ago, is more abrupt but still within the error margin of the start of the $\delta^{13}\text{C}$ change observed on the Villars sample (Fig. 8). However, the full transition is not recorded and it might have started earlier. After this transition, the Chauvet Cave $\delta^{13}\text{C}$ decreases fairly regularly until the YD, similar to the other two stalagmites. Thanks to the high resolution sampling on this stalagmite, several climatic events are observed on the two isotope profiles ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ increase) which can be correlated with Greenland ice core events (Figs. 8, 10):

- (1) the first one, at $\sim 15.1\text{ ka}$, only visible on the Chau-stm6 $\delta^{18}\text{O}$ record, consists of a short excursion separating a first warming phase that occurred at the beginning of the BA transition; this cooling event could mark the limit of the Pre-Bølling warming observed in Greenland records and Santa Barbara Basin records (Grootes et al., 1993; Hendy et al., 2002), but, because the transition here is incomplete, this could also be another event of the transition; a similar pattern is found on the Hulu and Dongge Cave records (Fig. 8);
- (2) the second one, visible on both isotopes, shows an amplitude maximum at $\sim 14.15\text{ ka}$ and coincides with the small $\delta^{13}\text{C}$ plateau observed on the Vil-stm11 sample. This well marked event is synchronous with the Older Dryas (OD) already observed in many archives

and dated around 14 ka B.P. (Grootes et al., 1993; Hendy et al., 2002; Hughen et al., 1998); note that the climatic deterioration of this event started about 0.3 ka earlier;

- (3) the third one, distinct on the $\delta^{13}\text{C}$ profile at ~ 13.8 ka by a 1.3‰ increase, is only recorded by a small increase in the $\delta^{18}\text{O}$ profile;
- (4) the fourth event consists of a smoother $\delta^{18}\text{O}$ increase between ~ 13.14 and 13.33 ka which could be attributed to the Intra-Allerød Cold Period (IACP; Fig. 11); it is recorded in the $\delta^{13}\text{C}$ by a step in the general warming trend.

It is impressive to see how well the Hulu and Dongge Cave $\delta^{18}\text{O}$ records match our $\delta^{13}\text{C}$ profiles, especially the Villars and La Mine records: the former display the same regular climate amelioration trend until the YD onset and the three main events observed in the Chau-stm6 stalagmite (possibly correlated with the Pre-Bølling warming, the OD

and the IACP) are visible as small $\delta^{18}\text{O}$ excursions, especially in the Hulu Cave record (Figs. 8 and 11).

If the BA climate wiggles observed in the stalagmites can be linked with the Greenland ice core $\delta^{18}\text{O}$ changes, the overall trend of this period is that the Allerød appears warmer than the Bølling in all the speleothem records while it is the opposite in the Greenland ice cores. Many other climatic records display such a feature at widespread latitudes. Among the best dated ones with high resolution are:

- (1) the Santa Barbara basin record ($34^{\circ}17'\text{N}$), where Planktonic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$ (*N. Pachyderma* mostly) testify to warmer temperatures during the Allerød than during the Bølling and where the Older Dryas is clearly visible and dated, as in the Chau-stm6 stalagmite, at ~ 14 ka (Hendy et al., 2002);
- (2) the Cariaco Basin record (Venezuela, $10^{\circ}40'\text{N}$) where sediments (reflectance grey scale) and biomarkers show

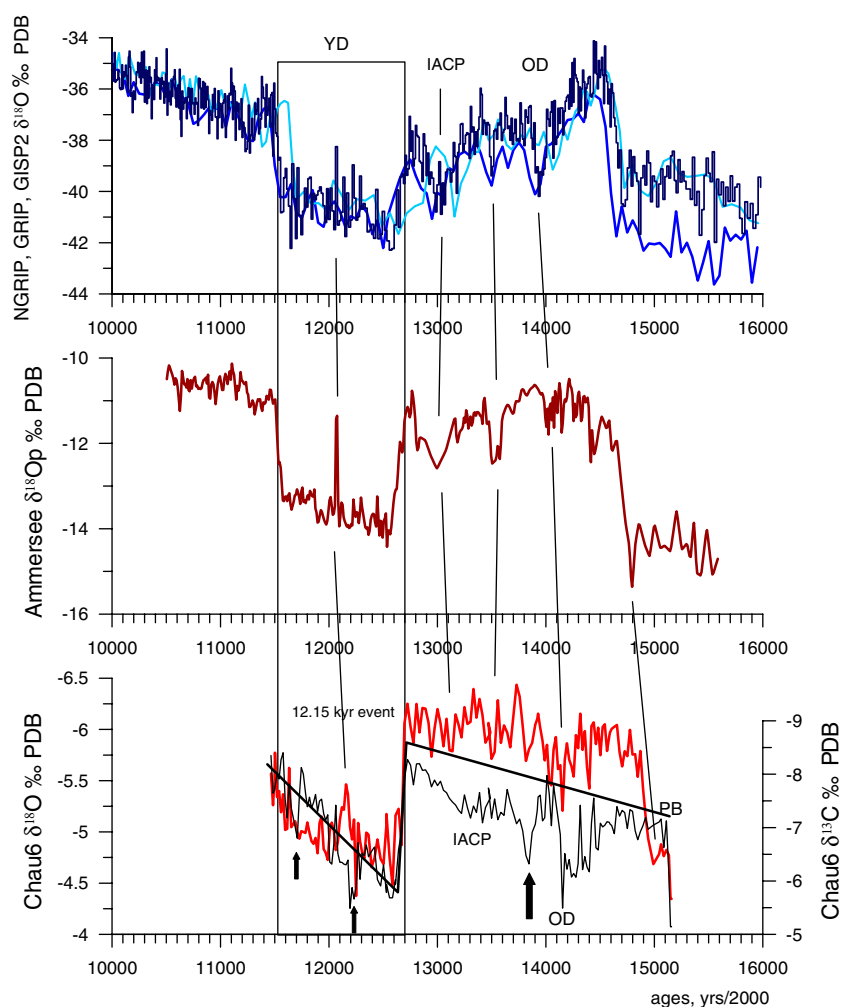


Fig. 11. Bølling–Allerød and Younger–Dryas climatic events from the Chau-stm6 stalagmite isotopic record (Chauvet Cave, S-France) (Bottom : red line = $\delta^{18}\text{O}$; black line = $\delta^{13}\text{C}$); comparison with: (1) (top) Greenland ice cores : NGRIP (blue; (NorthGRIPmembers, 2004), GRIP (dark blue; Dansgaard et al., 1993) and GISP2 (light blue; Grootes et al., 1993)); (2) Ammersee Lake $\delta^{18}\text{O}$ rainfall record from Ostracodes (Grafenstein Von et al., 1999). PB: Pre Bølling event; OD: Older Dryas; IACP: Inter Allerød Cold Period; 12.15 ka : warm event marked in the $\delta^{18}\text{O}$ records; (arrows) cold events marked in the Chau-stm6 $\delta^{13}\text{C}$ record. Thick black broken line: general climatic trend showing warming increases even during the YD.

- a relatively stable condition during the BA (Hughen et al., 2004; Hughen et al., 2000);
- (3) the Ammersee Lake $\delta^{18}\text{O}$ record (48°01'N; S-Germany) which displays a similar but less pronounced trend (Grafenstein Von et al., 1999); and
 - (4) the Monticchio Lake (40°56'N, South-Italy) pollen record, where the woody taxa display a gradual transition to the BA until the onset of the YD (Allen et al., 1999).

All these records suggest that, during the BA period, the temperature decreased in Greenland, while it remained stable or increased on the continent in Southern France and North-Africa, and possibly in several other places in the world. Thus, a pattern of a N–S gradient in the BA trend seems to occur, at least between Greenland, Ammersee and Chauvet Cave records (Fig. 11) which may be closely linked with the North-Atlantic ocean and atmospheric circulations and with sea ice cover extension.

5.3.1. The abrupt Younger–Dryas onset and the transition toward the Preboreal

The beginning of the YD is marked by an extremely rapid change in the $\delta^{13}\text{C}$ at 12700 ± 350 yr ago (error taken on the 2σ envelope; Fig. 5) for the Chauvet Cave stalagmite, 12900 ± 600 yr ago for the La Mine stalagmite and 12960 ± 580 yr ago for the Villars stalagmite, which is in agreement with Greenland ice core records 12880 ± 260 yr and with the Hulu Cave record 12823 ± 60 yr (Figs. 8, 10 and 11). The onset of the YD is not only synchronous (within the 2σ error margin) between these North Hemisphere records, but also very rapid in most records: the abrupt $\delta^{13}\text{C}$ increase observed in the Chauvet and La Mine samples occurred within about 75 and 80 yr, respectively (by linear age interpolation between U/Th dated points), in good agreement with the duration estimated in the Greenland records. The YD onset appears smoother on the Dongge cave record; it is nevertheless marked by a 0.6‰ $\delta^{18}\text{O}$ abrupt change at 12.7 ka (Dykoski et al., 2005). The Soreq Cave YD onset seems to have occurred earlier, at $\sim 13.4 \text{ ka} \pm 0.2$, but the fact that between 11.9 and 15.6 ka, the record is constrained by only three dated points could explain this difference. An interesting feature is that the abruptness of the YD onset is followed, in the La Mine and Chauvet samples, by a relatively regular $\delta^{13}\text{C}$ decrease, suggesting a climatic improvement and vegetation development occurring immediately after the cooling, up to an optimum that was reached between 9500 and 10 000 yr ago (Figs 8, 11). This is also visible, in the Hulu Cave $\delta^{18}\text{O}$ record, and to a lesser extent, in the Greenland ice cores where the $\delta^{18}\text{O}$ increases by $\sim 2\text{‰}$ between 12.5 and 11.6 ka (Fig. 10). The abrupt transition toward the Pre-Boreal, $\sim 11.6\text{--}1.4 \text{ ka}$, that is visible in the GRIP, NGRIP and GISP2 ice cores, is not observed in our samples which instead display a gradual transition, similar to the former BA transition (Figs 8, 10 and 11).

Consequently, it appears that the onset of the YD in Southern France and Northern Tunisia was so cold and/or dry at its beginning that the decline in vegetation and soil activity occurred within a few decades leading to drastic increase in the $\delta^{13}\text{C}$ signal. This is in agreement with pollen records from the Alboran Sea where the YD is well marked by a sudden increase in semi-desertic taxa (Combouret Nebout et al., 2002). The hypothesis of a dryer climate could explain the slower growth rate and hiatus in the Villars Cave sample during the YD, but an extremely cold climate that would have prevented water seepage by recurrent freezing is also a possibility. This can be explained by the proximity of the Villars Cave to the Atlantic Ocean: the cooling due to the cold marine streams of the North Atlantic circulation possibly controlled not only the atmospheric temperature but also the development of the vegetation and the seepage above the Villars Cave. But, for the Tunisian and the Chauvet Cave samples, a dryer climate is unlikely because the stalagmite growth rate curves do not show any substantial changes during this period (Fig. 5). There is no doubt that a part of the YD was wetter in some places : a sudden and strong increase precipitation in lake level from Switzerland, a few hundred kilometres east of the Chauvet Cave, has been observed (Magny and Bégeot, 2004); a south-western United States speleothem record shows a wetter climate soon after the onset of the YD possibly because of a more southern position of the North Hemisphere jet stream (Polyak and Güven, 2004). In a synthetic work about the last deglaciation, Walker (1995) notes that, in many northwest European records, there are indications of a climate amelioration during the last part of the YD (Walker, 1995). Not too far from our sites, a two fold division of the YD was recently observed in the Meerfeld Maar sediments, western Germany (Lucke and Brauer, 2004): a snowmelt discharge layer appears in the sediments suddenly after 12 240 varve years BP. This micro-facies change was interpreted as the possible consequence of higher winter (snow) precipitation. Such conditions, if they prevailed near the Chauvet Cave, could explain the unexpected high growth rate of the stalagmite during this period and also the observed $\delta^{18}\text{O}$ decrease. Consequently, it seems that there was a change in the rainfall pattern during the YD but regional differences modulated the speleothem records: the Villars Cave area was too dry or too cold during the YD to allow a continuous growth; this could be explained by its proximity to the Atlantic ocean but, on the other hand, the climate above the Chauvet and the La Mine Caves was likely to be as humid as the preceding Allerød period.

The debate over the existence of a YD in the Southern Hemisphere is still topical. Oscillations in the thermohaline circulation have been evoked in order to explain the apparent opposition between Southern and Northern temperature ice core records: the BA appears to be in phase with the Antarctic Cold Reversal and the YD with the second Antarctic warming. However, this N–phase

opposition is not certain. Firstly, (Bard et al., 1997) found synchronism in the Alkenone temperature reconstructions of 20°N and 20°S marine cores: the abrupt warming started at 15100 yr BP in phase with the GRIP record (14900 yr BP). Secondly, when examining the Dome Concordia ice core record EPICA it appears that the ACR has a similar timing and similar decreasing trend (the cooling after 14 ka) than that observed in the BA period recorded in the GRIP ice core record, the only difference resides in the later warming, which appears earlier in the Southern records while the YD is still visible in the Northern records (Stenni et al., 2001).

From the New Zealand speleothem records, the isotope cold reversals observed between 13.8 and 11.7 ka on stalagmites from the Nettlebed and Exhaleair Caves (Hellstrom and McCulloch, 2000), and between 13.5 and 11.1 ka, on the stalagmites from the Paturau and Punakaiki coastal limestone areas (Williams et al., 2004), span the Northern Hemisphere YD. But the timing, the length, and the typical shape characterised in the northern records by the abrupt onset, are different in these samples. The New Zealand Late Glacial Reversal (NZLGR) (Williams et al., 2004) which occurred between 13.53 and 11.14 ka in the New Zealand coastal stalagmite record, started earlier than the YD by about 0.83 ka but continued later by about 0.36 ka (values from Williams et al., 2004). Because the NZLGR has a similar timing to the Southern Hemisphere marine core reversal of the Great Australian Bight (32–4°S) (Andres et al., 2003) and to the glacial advance in South America (Hulton et al., 2002), it could be a specific cold event of the Southern Hemisphere, close to the ACR (Jouzel et al., 1993), but slightly delayed (Williams et al., 2004).

On the South Africa T8 stalagmite, the YD coincides with a hiatus which suggests that the YD cooling significantly influenced the climate at this 21°S latitude. The fact that the climate at this location is mainly under the influence of the southern Indian Ocean moisture, far from the north Atlantic freshwater discharges, suggests that a strong atmospheric link occurred during this period that was also shown by the Hulu Cave record.

However, as explained before, it seems to us that if we consider all the dating errors: the 2 σ analytical, the interpolation between dated points for the U–Th ages, and the age models for the ice cores, it is still difficult to assert any significant time difference between these Southern Hemisphere records.

5.3.2. The 12.2 ka event

On the Chauvet Cave stalagmite, the middle of the YD is marked by a short $\delta^{18}\text{O}$ decrease event with a maximum at ~12150 yr ago and amplitude of almost –0.7‰. From the $\delta^{18}\text{O}$ interpretation of the Chau-stm6 sample, this would be a warm event whose amplitude was almost half that of the YD onset. A similar event has already been noted by von Grafentsein in the $\delta^{18}\text{O}$ record of the Ammersee Lake record (Fig. 11) (Grafenstein Von et al., 1999), and

interpreted as a short, but distinct climatic event that left its imprint on the isotopic composition of the rainfall. It is also visible in the GRIP ice core where a short 2‰ $\delta^{18}\text{O}$ increase occurred at 12.2 ka (Fig. 11). A small $\delta^{18}\text{O}$ event can be seen on the La Mine stalagmite at the same time, but it is not visible in the Villars sample, probably due to the lower sampling resolution or to the rainfall $\delta^{18}\text{O}$ signal being obscured by isotopic fractionation during calcite precipitation. The sudden changes observed in the Meerfeld Maar that appeared precisely at 12240 varves years BP (Lucke and Brauer, 2004) coincides with the $\delta^{18}\text{O}$ decrease event observed in the Chauvet Cave. Although the sudden sedimentation change in this record might be due to a morphological and hydrological threshold, it might have been triggered by an unusual climatic event.

The middle YD event does not appear clearly in other records, however, it seems to have been recorded in the high resolution Santa Barbara basin core by a short 0.4‰ $\delta^{18}\text{O}$ increase in the *N. Pachyderma* record at ~12.3 ka (Fig. 4 in Hendy et al., 2002). It is not visible in the Cariaco basin palaeoclimate records, but there is a slight $\delta^{14}\text{C}$ excursion clearly visible in the middle of the YD (Fig. 4 in Hughen et al., 2000) that could be correlated with this event. In this case it could be linked with a change in the oceanic circulation or in solar activity, but more evidence is needed in order to understand it. Slightly before the 12.15 ka Chauvet $\delta^{18}\text{O}$ peak, the $\delta^{13}\text{C}$ record shows an increase at ~12190 yr suggesting, as in the $\delta^{13}\text{C}$ excursion observed during the BA, that a cold period occurred just before the warm one (Fig. 8). It is followed by a decrease of almost –2‰, which occurred slightly after the $\delta^{18}\text{O}$ peak.

5.3.3. The ~9.3 ka event

Another remarkable event is visible at the climatic optimum of the beginning of the Holocene (Figs. 8, 11). It is marked, in Tunisia, by a ~1‰ $\delta^{13}\text{C}$ increase in the Min-stm1 stalagmite between 9.5 and 9.6 ± 0.65 ka and, in Southern China, by a ~1.4‰ $\delta^{18}\text{O}$ increase between 9.2 and 9.4 ± 0.15 ka. This event could be correlated with a small negative $\delta^{18}\text{O}$ excursion in the NGRIP record at about 9.2 ka (Masson-Delmotte et al., 2005b) and coincides with a deposition hiatus in the Villars record that occurred between 9.9 and 8.7 ka (Figs. 8, 10). The fact that the Vil-stm11 sample stopped during this period could be the consequence of a fresh water discharge in the North Atlantic that modified drastically the environment around the Villars Cave, which is the site closest to the ocean, in a similar way to what happened during the YD, but other causes might also be considered. Right after this event, between ~8.0 and ~8.7 ka, stalagmite growth rates are maximum for the Dongge Cave sample, where it increases by a factor of 10, and also in the Villars sample where it reached 0.8 mm/yr as shown by the visible lamina. The fact that the known 8.2 ka event is not recorded in our stalagmites raises questions about its strength in the studied areas and also about its duration;

effectively, a few decades long event might have been missed in our record, especially if it is recorded by a growth hiatus.

6. Conclusion

The isotopic carbon signal of three stalagmites from Southern France and Northern Tunisia recorded the last deglaciation: the $\delta^{13}\text{C}$ variations are attributed to changes in soil and vegetation activity induced by temperature and humidity changes; the rapid response to well known climatic changes like the YD; the good synchronicity between the three $\delta^{13}\text{C}$ records; and the agreement with other records like the Chinese Cave $\delta^{18}\text{O}$ records demonstrate the relevance of the $\delta^{13}\text{C}$ signal as a global mid-latitude palaeoclimatic signal.

From the $\delta^{13}\text{C}$ profiles of the three studied stalagmites, we reconstructed the following Last Deglaciation climate events:

- o the BA transition started synchronously in all our samples from Southern France and Northern Tunisia between 15.5 and 16 ka; it is synchronous, within error margin ~ 0.5 ka, with the Hulu Cave record (China) and also with well dated marine and lake records from the Atlantic and Europe;
- o despite the global resemblance with the Greenland records, our speleothem records display marked differences with the ice core records: (1) the BA transition is gradual and only the incomplete Chauvet Cave stalagmite record displays an abrupt BA transition as in Greenland, but in this case, the transition is not completely recorded; (2) in all our records, the Allerød is warmer than the Bølling, which is also the case for several other well dated palaeoclimatic archives;
- o the YD onset is synchronous in all our records and occurred between 12.7 and 12.9 ± 0.5 ka; the cooling is extremely abrupt (i.e. ~ 70 – 80 years) and synchronous with the Chinese caves and Greenland ice core records; as soon as the YD onset occurs, a climatic amelioration trend appears, and similar to the BA transition, the Preboreal transition is gradual until an optimum at 9.5–10 ka is reached;
- o during the YD, the climate was so cold at the Villars Cave, that the growth rate slowed down drastically, likely due to the strong influence of the North Atlantic ocean circulation on this site. In the more continental Chauvet site, the stalagmite growth was as fast as the previous warm Allerød period, demonstrating that the YD was humid in this Southern part of the French Massif-Central, but not cold enough to prevent seepage; the same is observed, although less clearly, in the Northern Tunisia sample;
- o an abrupt event is recorded in the Tunisian and in the Villars records during the climatic optimum of the beginning of the Holocene at ~ 9.5 ka; it is synchronous, within error margin, with a well marked

event recorded in the Dongge cave stalagmite, S-China;

The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ high resolution isotopic profiles of the Chau-stm6 stalagmite from the Chauvet Cave identify several climatic events: (1) cold events during the BA: at ~ 14 ka (possibly the OD) and at ~ 13.3 ka (possibly the IACP); (2) a warm event in the middle of the YD at ~ 12.15 ka which was also observed in the Ammersee Lake and in the Greenland $\delta^{18}\text{O}$ records, and which seems to be preceded by a few years by a cold event at about ~ 12.19 ka.

The comparison with the few Southern Hemisphere speleothem records available, also dated with U–Th TIMS methods, is still difficult because of large dating errors that occur where the growth rate is low; it seems to indicate that the first warming following the full glacial period seems to have occurred $\sim 3 \pm 1.8$ ka earlier in the New Zealand speleothems at a latitude close to the Villars and Chauvet Caves, but in the Southern Hemisphere. A more pronounced warming, clearly visible on the $\delta^{13}\text{C}$ isotope profile and on the growth curve of one stalagmite from New Zealand, appears at $\sim 16.7 \pm 0.5$ ka, slightly earlier than our NH samples. However, it is difficult to attribute any time leads or lags between the Southern Hemisphere cold reversals observed on the NZ speleothems with the north-YD cold period, principally because of the uncertainties in the U–Th ages of the transitions due to the 2σ analytical errors and the interpolation between dated points.

A simple explanation for the $\delta^{13}\text{C}$ deglaciation features observed in our stalagmite records can be proposed: the gradual increase of the 65°N insolation due to orbital changes moved the sea ice edge continuously northward since ~ 20 ka (as suggested by Piotrowski et al., 2004; Fig. 10) leading to a progressive temperature increase over the continents. During this “baseline temperature increase”, several events possibly due to greater or lesser discharges of the North American continental lakes (Donnelly et al., 2005) and to the Scandinavian ice sheet too, punctuated this “baseline” by cold events: OD, IACP, YD, and eventually the middle YD and the 9.3 ka events. But, what our continental records suggest is that the temperature continued to increase right after each of these events, which explains the warming trends clearly visible during the BA and YD (Fig. 11). The opposite Greenland $\delta^{18}\text{O}$ trend (i.e. during the BA and YD) could thus be explained by the fact that the ice $\delta^{18}\text{O}$ over Greenland was controlled not only by the local temperature but possibly also by a change in the source $\delta^{18}\text{O}$ due to these large fresh water discharges of lower $\delta^{18}\text{O}$ values (Mazaud et al., 2000; Werner et al., 2001, 2000). The fact that the Hulu Cave $\delta^{18}\text{O}$ did not follow the Greenland $\delta^{18}\text{O}$ trend changes during the BA, and that it is so similar to the $\delta^{13}\text{C}$ signal of our samples, can then easily be explained by the fact that the large part of the rainfall sources of Hulu Cave are much too far from the Atlantic discharge area.

Acknowledgements

This work was funded by the CNRS and the CEA through different programs (ECLIPSE, PICS, PNEDC). We thank H. Versaveau, the Villars Cave owner, J. Clottes and J.M. Geneste for their help in the Chauvet Cave study and Th. Baritaud for his help in sampling. We are grateful to the GEOTOP (UQAM, Montreal, Canada) for its support during the writing of this article and to the following people for the availability of their data M. Bar-Matthews, K. Holmgren and P. Williams. Water stable isotopes from Villars and Chauvet sites were made by S. Falourd, O. Cattani and M. Stievenard, LSCE. The manuscript was improved thanks to the reviewers' comments especially S. Frisia's and thanks to fruitful discussions with U. von Grafenstein and V. Masson, LSCE.

Appendix A. Supplementary data

The online version of this article contains additional supplementary data. Please visit [doi:10.1016/j.quascirev.2005.01.030](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.01.030).

References

- Allen, J.R.M., Brandt, U., Brauer, A., Hubberten, H.-W., Huntley, B., Keller, J., Kraml, M., Mackensen, A., Mingram, J., Negendank, J.F.W., Nowaczyk, N.R., Oberhänsli, H., Watts, W.A., Wulf, S., Zolitschka, B., 1999. Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature* 400, 740–743.
- Alley, R.B., Meese, D.A., Shuman, C.A., Gow, A.J., Taylor, K.C., Grootes, P.M., White, J.W.C., Ram, M., Waddington, E.D., Mayewski, P.A., Zielinski, G.A., 1993. Abrupt increase in snow accumulation at the end of the Younger-Dryas event. *Nature* 362, 527–529.
- Andres, M.S., Bernosconi, S.M., McKenzie, J.A., Röhl, U., 2003. Southern Ocean deglacial record support global Younger Dryas. *Earth and Planetary Science Letters* 216, 515–524.
- Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W.L., Mockler, N.J., Grapes, J., 1998. Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with Recent annually laminated samples: implications for past stalagmite deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 393–404.
- Baker, A., Ito, E., Smart, P.L., McEwan, R.F., 1997. Elevated and variable values of $\delta^{13}\text{C}$ in speleothems in a British cave system. *Chemical Geology*, 263–270.
- Baker, A., Smart, P.L., Ford, D.C., 1993. Northwest European palaeoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 100, 291–301.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., 2002. Climate reconstruction from Speleothems in the Eastern Mediterranean region. In: First ESF-HOLLVAR Workshop, Combining Climate Proxies. Lammi Biological Station, Finland, April 17–20th, 2002.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., Hawkesworth, C.J., 2003a. Sea-land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67, 3181–3199.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 1997. Late Quaternary paleoclimate in the eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research* 47, 155–168.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 2000. Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq cave, Israel. *Chemical Geology* 169, 145–156.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., Wasserburg, G.J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth and Planetary Science Letters* 166, 85–95.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., M., G., A., M., and Ch. J., H., 2003b. Sea-Land oxygen isotopic relation ships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 3181–3199.
- Bard, E., Rostek, F., Sonzogni, C., 1997. Interhemispheric synchrony of the last deglaciation inferred from alkenone palaeothermometry. *Nature* 385, 707–710.
- Beaulieu de, J.L., Reille, M., 1992. Long Pleistocene pollen sequences from the Velay Plateau (Massif Central, France). *Veget. Hist. Archaeobot.* 1, 233–242.
- Berger, A., Loutre, M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Sciences Review* 10, 297–317.
- Blunier, T., Brook, E.J., 2001. Timing of Millennial-Scale Climate Change in Antarctica and Greenland During the Last Glacial Period. *Science* 291, 109–112.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Johnsen, S.J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate during the last glacial. *Nature* 394, 739–743.
- Bond, G.C., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M.N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., Bonani, G., 2001. Persistent Solar Influence on North Atlantic Climate During the Holocene. *Science* 294, 2130–2136.
- Bourges, F., Mangin, A., d'Hulst, D., 2001. Carbon dioxide in karst cavity atmosphere dynamics: the example of the Aven d'Orgnac (Ardeche). *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes* 333, 685–692.
- Causse, C., Vincent, J.-S., 1989. Th/U disequilibrium dating of Middle and Late Pleistocene wood and shells from Banks and Victoria islands, Arctic Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 26, 2718–2723.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.-M., Schwander, J., Raynaud, D., Stauffer, B., 1997. Changes in the atmospheric CH_4 gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *Journal of Geophysical Research* 102 (D13), 15987–15997.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.M., Schwander, J., Stauffer, B., 1993. Synchronous Changes in Atmospheric CH_4 and Greenland Climate between 40-Kyr and 8-Kyr Bp. *Nature* 366, 443–445.
- Chauvet, J.M., Brunel-Deschamps, E., Hillaire, C., 1995. “La grotte Chauvet.” Seuil.
- Clark, I.D., Lauriol, B., 1992. Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcite. *Chemical Geology* 102, 217–228.
- Clottes, J., Chauvet, J.M., Brunel-Deschamps, E., Hillaire, C., Daugas, J. P., Arnold, M., Cachier, H., Evin, J., Fortin, P., Oberlin, C., Tisnerat, N., Valladas, H., 1995. Les peintures paléolithiques de la Grotte Chauvet-Pont d'Arc à Vallon-Pont-d'Arc (Ardèche, France): datations directes et indirectes par la méthode du radiocarbone. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 320, **Serie IIa**, 1133–1140.
- Combouret, N., Turon, J.L., Zhan, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K., 2002. Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold event of the past 50 ky. *Geology* 30, 863–866.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdottir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-yr ice-core record. *Nature* 364, 218–220.

- Delannoy, J.J., Debard, E., Ferrier, C., Kervazo, B., Perrette, Y., 2001. Contribution de la cartographie morphologique souterraine dans l'étude spéléogénique de la grotte Chauvet. Premiers éléments spéléogéniques et implications paléogéographiques, préhistoriques et paléontologiques. *Quaternaire* 12, 235–248.
- Denniston, R.F., Gonzalez, L.A., Asmerom, Y., Polyak, V., Ragan, M.K., Saltzman, M.R., 2001. A high-resolution speleothem record of climatic variability at the Allerod-Younger Dryas transition in Missouri, central United States. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 176, 147–155.
- Donnelly, J.P., Driscoll, N.W., Uchupi, E., Keigwin, L.D., Schwab, W.C., Thiel, E.R., Swift, S.A., 2005. Catastrophic meltwater discharge down the Hudson Valley: A potential trigger for the Intra-Allerod cold period. *Geology* 33, 89–92.
- Dorale, J.A., Edwards, R.L., Ito, E., Gonzales, L.A., 1998. Climate and vegetation history of the Midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science* 282, 1871–1874.
- Dorale, J.A., Gonzales, L.A., Reagan, M.K., Pickett, D.A., Murrell, M.T., Baker, R.G., 1992. A high-resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science* 258, 1626–1630.
- Drake, J.J., 1983. The effect of geomorphology and seasonality on the chemistry of carbonate groundwater. *Journal of Hydrology* 61, 223–236.
- Drysdale, R.N., Zanchetta, G., Hellstrom, J.C., Fallick, A.E., Zhao, J., Isola, I., Bruschi, G., 2004. Palaeoclimatic implications of the growth history and stable isotope (d18O and d13C) geochemistry of a Middle to Late Pleistocene stalagmite from central-western Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 215–229.
- Dulinski, M., Rozanski, K., 1990. Formation of 13C/12C isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model. *Radiocarbon* 32, 7–16.
- Dykoski, C.A., Edwards, R.L., Cheng, H., Yuan, D., Cai, Y., Zhang, M., Lin, Y., Qing, J., An, Z.S., Revenaugh, J., 2005. A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China. *Earth and Planetary Science Letters* 233, 71–86.
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1987. ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th – ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81, 175–192.
- EPICA, m., 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 429, 623–628.
- Fantidis, J., Ehlig, D.H., 1970. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites: evidence of non-equilibrium isotopic fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* 10, 136–144.
- Flower, B.P., Hastings, D.W., Hill, H.W., Quinn, T.M., 2004. Phasing of deglacial warming and Laurentide Ice Sheet meltwater in the Gulf of Mexico. *Geology* 32, 597–600.
- Ford, D.C., Williams, P., 1992. *Karst Geomorphology and Hydrology*. Chapman & Hall.
- Fornaciari, R., Rinaldi, G., Panichi, C., Tongiorgi, E., 1968. Some causes of the variation of the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth and Planetary Science Letters* 4, 321–324.
- Frisia, S., Borsato, A., Spötl, C., Villa, I. M., Cucci, F., 2005. Climate Variability in the South-Eastern Alps of Italy over the last 17000 years. *Boreas* 34.
- Ganopolski, A., Rahmstorf, S., 2002. Abrupt glacial climate changes due to stochastic resonance. *Physical Review Letters* 88, 038501–1–038501-4.
- Gasse, F., 2000. Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews* 19, 189–211.
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., Hamelin, B., 2001a. Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implication for 13C variation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3443–3457.
- Genty, D., Baker, A., Vokal, B., 2001b. Intra- and inter-annual growth rate of modern stalagmites. *Chemical Geology* 176, 191–212.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., Melière, M.A., Zouari, K., Chkir, N., 2004a. The Last deglaciation recorded in the d13C of stalagmites from South-France and Tunisia. International Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies, Paris, France.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* 421, 833–837.
- Genty, D., Deflandre, G., Quinif, Y., Verheyden, S., 1997. Les lames de croissance des spéléothèmes: origine et intérêt paléoclimatique. *Bulletin de la Société belge de Géologie* 106, 63–77.
- Genty, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Valladas, H., Blamart, D., Massault, M., Geneste, J.M., Clottes, J., 2004b. Datations U/Th (TIMS) et 14C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardeche, France): intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte. *Comptes Rendus PLEVOLE* 3, 629–642.
- Genty, D., Massault, M., 1999. Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France—modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1537–1548.
- Goslar, T., Wohlfarth, B., Possnert, G., Björck, J., 1999. Variations of atmospheric ^{14}C concentration over the Allerod-Younger Dryas transition. *Climate Dynamics* 15, 29–42.
- Grafenstein Von, U., Erlenkeuser, H., Brauer, A., Jouzel, J., Johnsen, J., 1999. A Mid-European Decadal Isotope-Climate Record from 15,500 to 5000 years B.P. *Science* 284, 1654–1657.
- Groote, P.M., Stuiver, M., White, J.W.C., Johnsen, S., Jouzel, J., 1993. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* 366, 552–554.
- Guiot, J., de Beaulieu, J.L., Cheddadi, R., David, F., Ponce, P., Reille, M., 1993. The climate in Western Europe during the last Glacial/Interglacial cycle derived from pollen and insect remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 103, 73–93.
- Hellstrom, J., McCulloch, M., 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New-Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 287–297.
- Hellstrom, J., McCulloch, M., Stone, J., 1998. A detailed 31,000-year record of climate and vegetation change, from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems. *Quaternary Research* 50, 167–178.
- Hendy, C.H., 1971. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 801–824.
- Hendy, I.L., Kennett, J.P., Roark, E.B., Ingram, B.L., 2002. Apparent synchronicity of submillennial scale climate events between Greenland and Santa Barbara Basin, California from 30–10 ka. *Quaternary Science Reviews* 21, 1167–1184.
- Holmgren, K., 2002. Climate reconstruction from speleothems in South Africa. In “First ESF-HOLLVAR workshop, Combining climate proxies.” Lammi Biological Station, Finland, April 17–20th 2002.
- Holmgren, K., Lee-Thorp, J.A., Cooper, G.R., Lundblad, K., Partridge, T.C., Scott, L., Sthaldeen, R., Talma, A.S., Tyson, P.D., 2003. Persistent millennial-scale climatic variability over the past 25,000 years in Southern Africa. *Quaternary Science Reviews* 22, 2311–2326.
- Hughen, K.A., Eglinton, T.I., Li, X., Makou, M., 1995. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes. *Science* 304, 1955–1959.
- Hughen, K.A., Eglinton, T.I., Li, X., Makou, M., 2004. Abrupt tropical vegetation response to rapid climatic changes. *Science* 304, 1955–1959.
- Hughen, K.A., Overpeck, J.T., Lehman, S.J., Kashgarian, M., Southon, J., Peterson, L.C., Alley, R., Sigma, D.M., 1998. Deglacial changes in ocean circulation from an extended radiocarbon calibration. *Nature* 391, 65–68.
- Hughen, K.A., Southon, J.R., Lehman, S.J., Overpeck, J.T., 2000. Synchronous Radiocarbon and Climate Shifts During the Last Deglaciation. *Science* 290, 1951–1954.

- Hulton, N.R.J., Purves, R.S., McCulloch, R.D., Sughen, D.E., Bentley, M.J., 2002. The Last Glacial Maximum and deglaciation in southern South America. *Quaternary Science Reviews* 21, 233–241.
- Jouzel, J., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Bender, M., Chappellaz, J., Genthon, C., Kotlyakov, V.M., Lipenkov, V., Lorius, C., Petit, J.R., Raynaud, D., Raisbeck, G., Ritz, C., Sowers, T., Stievenard, M., Yiou, F., Yiou, P., 1993. Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature* 364, 407–412.
- Jouzel, J., Masson, V., Cattani, O., Falourd, S., Stievenard, M., Stenni, B., Longinelli, A., Johnsen, S.J., Steffensen, J.P., Petit, J.R., Schwander, J., Souchez, R., Barkov, N.I., 2001. A new 27 ky high resolution East Antarctic climate record. *Geophysical Research Letters* 28, 3199–3202.
- Kendall, A.C., Broughton, P.L., 1978. Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals. *Journal of Sedimentary Petrology* 48, 519–538.
- Keppeler, F., Hamilton, J.T.G., Brass, M., Rockmann, T., 2006. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature* 439, 187–191.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effect in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461–3475.
- Landais, A., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Caillon, N., 2005. Large temperature variations over rapid climatic events in Greenland: a method based on air isotopic measurements. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 947–956.
- Liu, Z.H., Dreybrodt, W., 1997. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ reversible arrow $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61, 2879–2889.
- Lucke, A., Brauer, A., 2004. Biogeochemical and micro-facial fingerprints of ecosystem response to rapid Late Glacial climatic changes in varved sediments of Meerfelder Maar (Germany). *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 211, 139–155.
- Ludwig, K.R., 2003. *Isoplot 3.0*. Berkeley Geochronology Center Special Publication, vol. 4.
- Magny, M., Bégeot, C., 2004. Hydrological changes in the European midlatitudes associated with freshwater outbursts from Lake Agassiz during the Younger Dryas event and the early Holocene. *Quaternary Research* 61, 181–192.
- Magri, D., Sadori, L., 1999. Late Pleistocene and Holocene pollen stratigraphy at Lago di Vico, central Italy. *Vegetation History and Archaeobotany* 8, 247–260.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S.J., White, J.W.C., Werner, M., Sveinbjornsdottir, A., Fuhrer, K., 2005a. GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science* 309, 118–121.
- Masson-Delmotte, V., Landais, A., Stievenard, M., Cattani, O., Falourd, S., Jouzel, J., Johnsen, S.J., Jensen, D.D., Sveinbjornsdottir, A., White, J.W.C., Popp, T., Fischer, H., 2005b. Holocene climatic changes in Greenland: different deuterium excess signals at Greenland Ice Core Project (GRIP) and NorthGRIP. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 110.
- Mazaud, A., Vimeux, F., Jouzel, J., 2000. Short fluctuations in Antarctic isotope records: a link with cold event in the North Atlantic? *Earth and Planetary Science Letters* 177, 219–225.
- McDermott, F., 2004. Paleo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews* 23, 901–918.
- Mickler, P.J., Banner, J.L., Stern, L., Asmerom, Y., Edwards, R.L., Ito, E., 2004. Stable isotope variations in modern tropical speleothems: evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 4381–4393.
- Niggemann, S., Mangini, A., Richter, D.K., Wurth, G., 2003. A paleoclimate record of the last 17,600 years in stalagmites from the B7 cave, Sauerland, Germany. *Quaternary Science Reviews* 22, 555–567.
- NorthGRIPmembers, 2004. High resolution climate record of the Northern hemisphere reaching into the Last Interglacial period. *Nature* 43, 147–151.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* 51, 5547–5558.
- Paquereau, M.M., 1980. Chronologie palynologique du Pleistocene dans le Sud-Ouest de la France. *Supplément au Bulletin de l'AFEQ* 1, 298–306.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Benders, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and variability of the ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 205–220.
- Polyak, V.J., Güven, N., 2004. Silicates in carbonate speleothems, Guadalupe mountains, New Mexico, USA. In: Sasowsky, I.D., Mylroie, J. (Eds.), *Studies of cave sediments—Physical and chemical records of paleoclimate*. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York.
- Rahmstorf, S., 2002. Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207–214.
- Rahmstorf, S., 2003. The current climate. *Nature* 421, 699.
- Renssen, H., van Geel, B., van der Plicht, J., Magny, M., 2000. Reduced solar activity as a trigger for the start of the Younger Dryas? *Quaternary International* 68–71, 371–383.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., Gonfiantini, R., 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation, in climate change in continental isotopic records. *Geophysical Monograph* 78, 1–36.
- Salomon, W., Mook, W.G., 1986. Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone, *Handbook of Environmental*. In: Fritz, P., Fontes, J.Ch. (Eds.), *Isotope Geochemistry*. pp. 239–269.
- Schwander, J., Jouzel, J., Hammer, C.U., Petit, J.-R., Udisti, R., Wolff, E., 2001. A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia. *Geophysical Research Letters* 28, 4243–4246.
- Severinghaus, J., Jouzel, J., Caillon, N., Stocker, T.F., 2004. Comment on Greenland-Antarctic phase relations and millennial time-scale climate fluctuations in the Greenland ice-cores by C. Wunsh. *Quaternary Science Reviews* 23, 2053–2055.
- Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Métié, B., Tisnerat, N., Bassinot, F., 2000. Radiocarbon reservoir ages in the Mediterranean Sea and Black Sea. *Radiocarbon* 42, 271–280.
- Stager, J.C., Mayewski, P.A., Meeker, L.D., 2002. Cooling cycles, Heinrich event 1, and the desiccation of Lake Victoria. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 183, 169–178.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., Röthlisberger, Selmo, E., 2001. An oceanic cold reversal during the last deglaciation. *Science* 293, 2074–2077.
- Stocker, T.F., Johnsen, S.J., 2005. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw (vol 18, pg 1087, 2003). *Paleoceanography* 20.
- Talma, A.S., Vogel, J.C., 1992. Late Quaternary paleotemperatures derived from a speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa. *Quaternary Research* 37.
- Thompson, L.G., Mosleythompson, E., Davis, M.E., Lin, P.N., Henderson, K.A., Coledai, J., Bolzan, J.F., Liu, K.B., 1995. Late-glacial stage and holocene tropical ice core records from Huascaran, Peru. *Science* 269, 46–50.
- Thornthwaite, C.W., 1954. The Measurement of Potential Evapotranspiration.
- Turon, J.L., Lezine, A.M., Deneffe, M., 2003. Land-sea correlations for the last glaciation inferred from a pollen and dinocyst record from the Portuguese margin. *Quaternary Research* 59, 88–96.

- Valladas, H., Clottes, J., Geneste, J.M., Garcia, M.A., Arnold, M., Cachier, H., Tisnerat-Laborde, N., 2001. Evolution of prehistoric cave art. *Nature* 413, 479.
- van Geel, B., van der Plicht, J., Renssen, H., 2003. Major Delta C-14 excursions during the late glacial and early Holocene: changes in ocean ventilation or solar forcing of climate change? *Quaternary International* 105, 71–76.
- van Huissteden, J., 2004. Methane emission from northern wetlands in Europe during oxygen isotope stage 3. *Quaternary Science Reviews* 23, 1989–2005.
- Vogel, J.C., Kronfeld, J., 1997. Calibration of radiocarbon dates for the late Pleistocene using U/Th dates on stalagmites. *Radiocarbon* 39, 27–32.
- Waelbroeck, C., Duplessy, J.C., Michel, E., L., L., Paillard, D., Duprat, J., 2001. The timing of the last deglaciation in North Atlantic climate records. *Nature* 412, 724–727.
- Walker, M.J.C., 1995. Climatic changes in Europe during the last glacial/interglacial transition. *Quaternary International* 28, 63–76.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 294, 2345–2348.
- Werner, M., Heimann, M., Hoffman, G., 2001. Isotopic composition and origin of polar precipitation in present and glacial climate simulations. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 53, 53–71.
- Werner, M., Mikolajewicz, U., Hoffmann, G., Heimann, M., 2000. Possible changes of delta O-18 in precipitation caused by meltwater event in the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres* 105, 10161–10167.
- Williams, P.W., King, D.N.T., Zhao, J.-X., Collerson, K.D., 2004. Late Pleistocene to Holocene composite speleothem 18O and 13C chronologies from South Island, New-Zealand—did a global Younger Dryas really exist? *Earth and Planetary Science Letters* 230, 301–307.
- Wunsch, C., 2004. Quantitative estimate of the Milankovitch-forced contribution to observed Quaternary climate change. *Quaternary Science Reviews* 23, 1001–1012.
- Wurth, G., Niggeman, S., Richter, D.K., Mangini, A., 2004. The Younger Dryas and Holocene climate record of a stalagmite from the Hölloch Cave (Bavarian Alps, Germany). *Journal of Quaternary Science* 19, 291–298.
- Zhao, J.X., Wang, Y.J., Collerson, K.D., Gagan, M.K., 2003. Speleothem U-series dating of semi-synchronous climate oscillations during the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 216, 155–161.
- Zolitschka, B., 1992. Climatic change evidence and lacustrine varves from maar lakes, Germany. *Climate Dynamics* 6, 229–232.